Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO 7318

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

André IMBAUD

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU DEPOT ELECTROLYTIQUE DE NICKEL. INFLUENCE DE QUELQUES ADJUVANTS ORGANIQUES DE GALVANOPLASTIE

Soutenue le 29 Juin 1972

P. DUHAMEL	Professeur	Président
C. CAULLET	Professeur	Rapporteur
Mle M. DEVAUD	Maître de Conférences	Examinateur
M. L. GANDON		Membre invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0027

Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO 7318

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

André IMBAUD

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU DEPOT ELECTROLYTIQUE DE NICKEL . INFLUENCE DE QUELQUES ADJUVANTS ORGANIQUES DE GALVANOPLASTIE

Soutenue le 29 Juin 1972

P. DUHAMEL , Professeur — Président

C. CAULLET , Professeur — Rapporteur

Mle M. DEVAUD , Maître de Conférences — Examinateur

M. L. GANDON — Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Monsieur le Recteur Pastour et Monsieur Darrigo de m'avoir permis de réaliser ce travail dans les laboratoires de l'établissement placé sous leur direction.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur Duhamel d'avoir accepté de se charger de la présidence du jury, et je remercie Mademoiselle Devaud qui a bien voulu en faire partie.

Je sais gré à Monsieur le Professeur Caullet, qui a dirigé cette étude, de la sollicitude dont il a fait preuve à mon égard.

J'adresse à Monsieur Gandon, qui a été à la source de ce travail et l'a suivi attentivement pendant son accomplissement, mes plus vifs remerciements.

Je remercie également le personnel de la Société Le Nickel, et en particulier Monsieur Bozec, pour le bon accueil qu'il m'a toujours réservé.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION.....	1
1 - BIBLIOGRAPHIE.....	4
1.1. Dépôt électrolytique du nickel. Résultats fondamentaux.....	4
1.2. Adjuvants utilisés hors du dépôt électrolytique de nickel.....	8
1.3. Rôle des adjuvants organiques.....	9
1.4. Mécanisme d'action des adjuvants.....	12
2 - ETUDE DU DEPOT DE NICKEL SANS ADJUVANT.....	14
2.1. Courbes intensité-potentiel.....	14
2.2. Voltamétrie cyclique.....	21
2.3. Conclusion.....	31
3 - ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ACIDE BORIQUE ET DES IONS CHLORURES SUR LE DEPOT DE NICKEL...	33
3.1. Influence des chlorures.....	33
3.2. Influence de l'acide borique.....	33
4 - ETUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES ADJUVANTS ORGANIQUES SUR LE DEPOT ELECTROLYTIQUE DE NICKEL.....	46
4.1. Produits étudiés.....	46
4.2. Etude des réactions du propynol, du butynediol, de la saccharine et de l'acide naphtalène trisulfonique au cours du dépôt de nickel.....	47

Page

4.3. Etude par la voltamétrie cyclique de l'influence de quelques adjuvants sur le dépôt de nickel..... 53

5 - DISCUSSION..... 65

5.1. Dépôt de nickel seul, en milieu tamponné..... 65

5.2. Dépôt en milieu non tamponné..... 65

5.3. Influence des adjuvants organiques usuels..... 67

Conclusion..... 68

ANNEXE I : Données bibliographiques concernant quelques adjuvants organiques des bains de dépôt électrolytique de nickel.... 69

ANNEXE II : Utilisation de la voltamétrie à balayage linéaire de potentiel dans l'étude de réactions électrochimiques irréversibles..... 75

ANNEXE III : Dosage du propynol et de ses principaux produits de réaction dans des bains de dépôt de nickel..... 85

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 88

I N T R O D U C T I O N

C'est ROSELEUR qui, en 1849, obtint le premier dépôt de nickel -sur des couverts- à partir du sel double sulfate d'ammonium et de nickel : Ni $(NH_4)_2$ $(SO_4)_2$, bien qu'un brevet sur ce sujet ait été pris en 1840 par SHORE.

De nombreuses améliorations ont été apportées depuis au dépôt électrolytique de nickel (*) dont le champ d'applications est très vaste : protection contre la corrosion, décoration, électroformage, recharge de pièces usées...

Les principaux bains utilisés actuellement sont :

- les bains au sulfate de nickel dérivé de celui de WATTS (2) - (cf tableau 1)
- les bains au chlorure de nickel (3)
- les bains au sulfamate de nickel : Ni $(NH_2\ SO_3)_2$ (4)
- les bains au fluoborate de nickel Ni $(BF_4)_2$ (5)

Ce sont les bains dérivés de celui de WATTS qui sont, de nos jours encore, les plus utilisés. Leurs performances sont améliorées par l'adjonction de produits -organiques en général- en faibles concentrations.

Parallèlement à la croissance de l'industrie du dépôt de nickel, la recherche en ce domaine s'est fortement développée, et le nombre de publications scientifiques -autres que des brevets- parues à ce sujet est très certainement supérieur à mille.

(*) On peut également citer (1) le bain de dépôt "chimique" de nickel.

PRODUIT	CONCENTRATION	
	g/litre	moles/litre
Sulfate de nickel (heptahydrate)	240	0,83
Chlorure de nickel (hexahydrate)	20	0,084
Acide borique.....	30	0,485

Tableau 1 : bain de WATTS

On peut répartir ces travaux en trois catégories :

- Des travaux destinés à mettre au point de nouvelles compositions de bains, en améliorant les performances. Ces travaux utilisent souvent des méthodes semi-empiriques.

- Des travaux fondamentaux destinés à mettre en lumière les mécanismes élémentaires de dépôt à partir des ions nickel en solution.
  Ces travaux sont, en général, accomplis avec des solutions de compositions très différentes de celles utilisées dans la pratique.

- Des travaux destinés à déterminer la nature et les mécanismes de l'action des adjuvants de bains de galvanoplastie. Ces travaux, effectués sur des solutions utilisées pratiquement dans l'industrie, tiennent assez rarement compte des résultats de recherches plus fondamentales.

L'insertion, entre ces deux dernières catégories de travaux, d'une recherche utilisant essentiellement des méthodes électrochimiques et visant à éclairer l'action des adjuvants à la lumière des résultats fondamentaux nous a paru possible.

Après une étude de dépôt de nickel seul en solution, dans diverses conditions de pH et de concentrations, et l'émission d'une hypothèse concernant les mécanismes du dépôt de nickel dans ces conditions, nous tenterons de déterminer à quel niveau les adjuvants organiques interviennent dans ce mécanisme.

I - BIBLIOGRAPHIE

Nous ne donnerons ici que quelques résultats importants mentionnés dans la littérature. Pour une étude complète du dépôt électrolytique de nickel, on pourra consulter BRUGGER (6) qui cite un grand nombre de références.

1.1 DEPOT ELECTROLYTIQUE DU NICKEL. RESULTATS FONDAMENTAUX.

Trois catégories différentes de mécanismes sont proposées :

1.1.1. Mécanisme simple de dépôt à partir de l'ion Ni^{2+} (7), (8)

$$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni \quad (A)$$

ou bien

$$Ni^{2+} + e^- \longrightarrow Ni^+ \quad (A1)$$

$$Ni^+ + e^- \longrightarrow Ni \quad (A2)$$

(Schémas simplifiés ne tenant pas compte de la solvatation des ions).

CONWAY et BOCKRIS (9), se fondant sur des calculs thermodynamiques, ont mis en doute la véracité du mécanisme A1 - A2.

PIATTI, ARVIA et PODESTA (10), remarquant que les conditions de dépôt du nickel dépendent de l'acidité du milieu, récusent les deux mécanismes A et A1 - A2.

RASHKOV, DOBREV et POPOV (11) suggèrent le mécanisme A pour un pH de l'ordre de 2. Parallèlement se produirait la réaction :

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2Had \quad (*) \qquad (B1)$$

$$2Had \longrightarrow H_2 \qquad (B2)$$

MATULIS ET SLIZYS (8), pour le milieu acide (pH = 4), suggèrent également la réaction A, avec un processus catalytique de réduction des protons :

$$H_3O^+ + e^- + Ni \longrightarrow NiHad + H_2O \qquad (B3)$$

Cependant, la majorité des auteurs considèrent l'intervention d'espèces hydroxylées dans le dépôt électrolytique du nickel.

1.1.2. Mécanismes faisant intervenir la réduction électrochimique d'ion hydroxylé.

ZHURIN et SHOIKHET (12) mirent en évidence, lors de l'alcalinisation d'une solution acide de sel nickeleux, l'apparition de particules colloïdales à partir de pH = 3.

Souvent, l'ion $NiOH^+$ est considéré comme un intermédiaire dans la réaction de réduction électrochimique du nickel. Plusieurs mécanismes ont été proposés :

$$Ni^{2+} + OH^- \rightleftharpoons NiOH^+ \qquad (C1)$$

MATULIS et SLIZYS (8) pour un pH voisin de 4 donnent une valeur de la constante de formation de $NiOH^+$:

$$K_1 = \frac{[Ni^{2+}]\,[OH^-]}{[NiOH^-]} = 8{,}71 \times 10^{-6}$$

(*) Had désigne ici l'hydrogène atomique absorbé à la cathode.

La réaction équivalente de C1 :

$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons NiOH^+ + H^+ \qquad (C2)$$

est proposée par PIATTI, ARVIA et PODESTA (10), BROWN (13) HEUSLER et GAISER (14), ces derniers donnent C2 comme une réaction rapide ; DORSCH (15) donne, pour la constante de stabilité de $NiOH^+$:

$$K_2 = \frac{aNiOH^+ aH^+}{aNi^{2+}} = 10^{-6,68}$$

en calculant K_1 à partir de cette valeur on obtient :

$$K_1 = \frac{10^{-14}}{10^{-6,68}} = 10^{-7,32}$$

$$K_1 = 0,48 \times 10^{-7}$$

La divergence entre les deux valeurs peut s'expliquer par le fait que MATULIS et SLIZYS ne semblent pas tenir compte de la grande différence existant entre la concentration et l'activité des ions Ni^{2+}.

Le dépôt de nickel, à partir de $NiOH^+$, est envisagé de diverses manières :

MATULIS et SLIZYS (8) proposent un mécanisme global faisant intervenir B3 et C1, suivis par :

$$NiOH^+ + e^- \quad NiOHad \qquad (D1)$$

$$NiOHad + NiHad \quad 2Ni + H_2O \qquad (E1)$$

PIATTI, ARVIA et PODESTA (10) ainsi que HEUSLER et GAISER (14) font suivre la réaction D1 par une réaction simultanée des protons et de NiOHad :

$$NiOHad + H^+ + e^- \quad Ni + H_2O \qquad (E2)$$

PIATTI, ARVIA et PODESTA proposent également :

$$NiOH^+ + 2e^- \quad Ni + OH^- \qquad (D2)$$

BROWN (13) considère, d'après EPELBOIN, les deux réactions C2 et D1 suivies de :

$$NiOHad+NiOH^{+}+3e^{-} \longrightarrow 2Ni+2OH^{-}$$

Chaque fois qu'elle intervient, la réaction D1 est considérée comme l'étape limitante du processus réactionnel.

1.1.3. Autres mécanismes

Récemment, LE GORREC et GUITTON ont proposé une réduction chimique, par l'hydrogène formé à la cathode.

Après avoir proposé deux hypothèses (16, 17) :

a - réduction des protons suivant B1 et formation de $NiOH^{+}$, puis dégagement d'hydrogène concurrencé par la réduction de $NiOH^{+}$ par Had :

$$NiOH^{+}+2Had \longrightarrow Ni+H_2O+H^{+} \qquad (F1)$$

b - B1 suivie de la réduction de Ni^{2+} par l'hydrogène adsorbé :

$$Ni^{2+}+2Had \longrightarrow Ni+2H^{+},$$

ces auteurs tranchent en faveur du mécanisme b.

1.2 ADJUVANTS UTILISES LORS DU DEPOT ELECTROLYTIQUE DE NICKEL.

1.2.1 Acide Borique

Introduit en 1878 par WESTON, c'est le composant le plus fréquemment utilisé dans les bains de dépôt de nickel, à des concentrations de l'ordre de 0,5 à 1 M.

En général, les auteurs lui accordent un rôle de tampon. Quelques auteurs, SAUBESTRE (7), ZHURIN et SHOIKET (12), suggèrent l'association des ions borates et des ions nickel.

1.2.2 Adjuvants organiques

Ceux-ci sont très nombreux. Ils ont fait l'objet de nombreuses études. (Voir annexe 1 : index de quelques adjuvants, publications les concernant).

Ces adjuvants sont en général des polarisants. On les range habituellement dans deux familles :

- les brillanteurs primaires utilisés en concentration de l'ordre de 0,02 M (sulfonamides, acides sulfoniques aromatiques....)

- les brillanteurs secondaires utilisés en concentration moindre : 10^{-3} M et moins (composés comportant une liaison acétylénique, une liaison C≡N.....)

Les opinions divergent parfois quant à la classe d'un adjuvant donné.

1.3 ROLE DES ADJUVANTS ORGANIQUES

Les buts visés, lors de l'adjonction d'adjuvants organiques, sont divers :

- diminuer la grosseur des grains du dépôt,
- augmenter le pouvoir nivelant du bain, c'est-à-dire sa faculté de déposer plus de métal dans les creux que sur les aspérités de la surface de l'électrode,
- augmenter le brillant du dépôt,
- diminuer les tensions internes du dépôt (qui peuvent aller jusqu'à provoquer des craquelures),
- éviter la formation de piqûres,
- donner au dépôt des propriétés mécaniques améliorées (dureté, ductilité...).

1.3.1 Nature des transformations subies par les adjuvants au voisinage de la cathode

Les adjuvants sont toujours consommés, plus ou moins rapidement. Etant données les faibles concentrations auxquelles ils sont utilisés, leur dosage précis et l'identification des corps résultant de leur dégradation sont délicats.

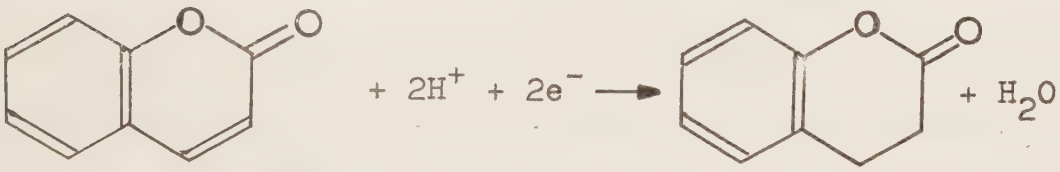
Trois voies sont possibles pour expliquer la consommation d'un adjuvant :

1.3.1.1 - Réduction électrochimique des composés :

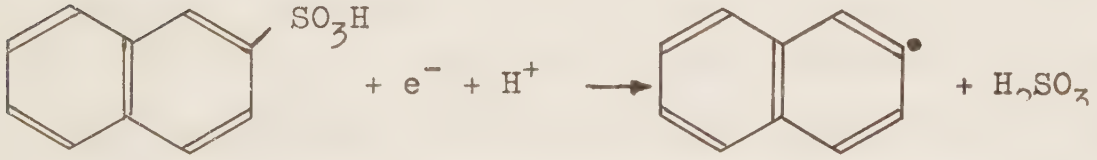
BROWN (18), ROGERS et TAYLOR (19, 20), EDWARDS et LEVETT (21), BROOK et CROSSLEY (22).

Exemples :

pour la coumarine (19, 20)



pour l'acide naphtalène monosulfonique (22)



1.3.1.2 - Réduction chimique, par l'hydrogène formé à la cathode : ALAUNE, LAZAUSKENE (23), BALAKRISHNAN et FISHER (24), BROWN (18) MATULIS, BODNEVAS, VAINILAVICIENE (25), SAUBESTRE (26), VYAGIS, BODNEVAS, MATULIS (27).

Exemple : pour la thiourée plusieurs réactions ont été proposées :

$$(NH_2)_2CS + NiH_n \longrightarrow NiS + NH_3 + CH_3\text{-}NH_2 + CH_4 \quad (24)$$

$$(NH_2)_2CSad + Ni + 2Had \longrightarrow NiS + (NH_2)_2\,CH_2 \quad (27)$$

pour le benzène sulfonamide (18)

$$C_6H_5\text{-}SO_2NH_2 + 2H \longrightarrow C_6H_6 + HSO_2NH_2$$

1.3.1.3 - Inclusion de l'adjuvant, ou de ses produits de dégradation, dans le dépôt métallique : KOCHERGIN et KHONINA (28) VYAGIS, BODNEVAS, MATULIS (29) ; ELZE et NEIDER (30) ; JAVET, IBL et HINTERMANN (31,32) ; ROGERS et TAYLOR (19) ; KARDOS (33, 34) ; EDWARDS (35) ; EDWARDS et LEVETT (36, 37) ; DOTY et RILEY (38) ; SCHNEIDER, ALBERT et FISHER (39).

La quantité de matière incluse dans le dépôt -souvent dosée au moyen des éléments radioactifs S^{35} et C^{14}- est en général très inférieure à la quantité de produit consommé (19, 33, 34).

L'incorporation dans le dépôt de matières provenant de la thiourée est, d'après JAVET et coll. (31, 32), VYAGIS et coll. (29), KARDOS (34), EDWARDS (35), contrôlée par la diffusion de l'adjuvant. C'est également le cas de la quinaldine, du butyne-2,diol-1,4, du butène-2,diol-1,4, des acides benzène mono-et di-sulfonique, de la saccharine, selon KARDOS (34).

Pour EDWARDS (35) par contre, cette réaction d'incorporation est contrôlée par adsorption et diffusion pour la saccharine, le p-toluène sulfonamide.

1.4 MECANISMES D'ACTION DES ADJUVANTS.

1.4.1 Mécanisme du nivellement.

Les additifs nivelants, ainsi que les brillanteurs, provoquent un déplacement des potentiels de réduction des ions Ni^{2+} et H^{+}.

WATSON (40) ; RAUB et MULLER (41) ; ROGERS et TAYLOR (42) ; EPELBOIN, FROMENT et WIART (43) ; LAINER, KRUGLIKOV, BELENKII et SEMINA (44) ; VORONKO (45) ; VORONKO et KAIKARIS (46) ; FROMENT, GEORGOULIS et WIART (47) ; KRUGLIKOV, SEMINA et KUDRYAVTSEV (48) ; entre autres, ont étudié cette propriété, sur électrode à disque tournant dans la plupart des cas. KRUGLIKOV, KUDRYAVTSEV et VOROBEVA (49) ; VESELY et PRAZAK (50) ; CAULLET (51) l'ont utilisée pour mettre au point une méthode électrochimique de dosage des additifs.

Ces travaux montrent une corrélation entre le déplacement vers des potentiels négatifs du "mur" de la courbe intensité-potentiel et le pouvoir nivelant d'une solution : un additif qui provoque ce déplacement provoquera également le nivellement.

Cette action inhibitrice serait due à une adsorption des molécules organiques sur la cathode qui se produirait de préférence sur les parties saillantes de celle-ci, et empêcherait le dépôt de nickel sur ces sites, provoquant le nivellement. WATSON et EDWARDS (52) ; BROWN (18) ; KRICHMAR (53, 54) ; VYAGIS et coll. (29) ; RAUB et MULLER (55) ;

KRUGLIKOV et VOLKOV (56) ; POPEREKA et AVRAMENKO (57) ont développé cette théorie.

1.4.2 Mécanisme du "brillantage".

Aucun mécanisme satisfaisant expliquant l'action des brillanteurs n'a été proposé.

RAUB, BABA, KNODLER et STALZER (58) ont établi que le brillant n'est pas contrôlé par la diffusion des adjuvants. READ et WEIL (59) ; SCHLOTTERER (60) ont établi qu'il n'y avait pas de lien entre le brillant d'un dépôt et la grosseur de ses grains, bien que certains additifs réduisent la taille des grains du réseau métallique formé. (DENNIS et FUGGLE (61)).

L'étude de l'influence des additifs sur la capacité de la double couche a été faite par WIART (62) ; KRUGLIKOV, KUDRYAVTSEV et SOBOLEV (63). ORGOVANY (64) a remarqué que les agents brillanteurs donnaient lieu à un phénomène d'adsorption sur goutte de mercure à des potentiels plus négatifs que celui du maximum de la courbe électrocapillaire.

CONCLUSION

Il existe peu de travaux consacrés au dépôt de nickel, utilisant des méthodes électrochimiques autres que le tracé des courbes intensité-potentiel. C'est dans cette voie que nous avons orienté notre étude, en cherchant à l'étayer par des méthodes analytiques usuelles.

II - ETUDE DU DEPOT DE NICKEL SANS ADJUVANTS

2.1. COURBES INTENSITE-POTENTIEL

2.1.1. Conditions expérimentales

2.1.1.1 - Solutions.

On utilise des solutions de sulfate de nickel. L'identité des résultats obtenus avec du sulfate de nickel rigoureusement pur et du sulfate de nickel technique a, dans les principaux essais, été vérifiés.

2.1.1.2 - Montage électrique.

C'est le montage usuel à trois électrodes ; l'électrode de référence et la contre-électrode étant reliées à la cellule par des jonctions électrolytiques (tubes en "U", fermés aux deux extrémités par des plaques fritées numéro 3, remplis de la solution étudiée, ou d'électrolyte indifférent).

L'électrode de référence est une électrode au calomel-KCl saturé. Tous les potentiels, dans la suite, seront repérés par rapport à celle-ci. (*)

L'électrode de mesure utilisée est une électrode à disque tournante constituée d'un fil de nickel électrolytique de 1 mm de diamètre scellé dans un tube de verre au moyen d'une résine inerte.

(*) On rappelle que le potentiel de cette électrode est, à 25 C de 0,241 V (65) par rapport à l'électrode à hydrogène normal.

2.1.1.3 - Conditions du tracé des courbes.

Elles sont tracées dans le sens des potentiels décroissants, la vitesse de défilement des potentiels étant de 0,1 V/mn.

2.1.2. Résultats

2.1.2.1 - Influence de l'état de surface initial de l'électrode.

Des essais de reproductibilité ont été menés avec la même électrode, préparée de cinq manières différentes :

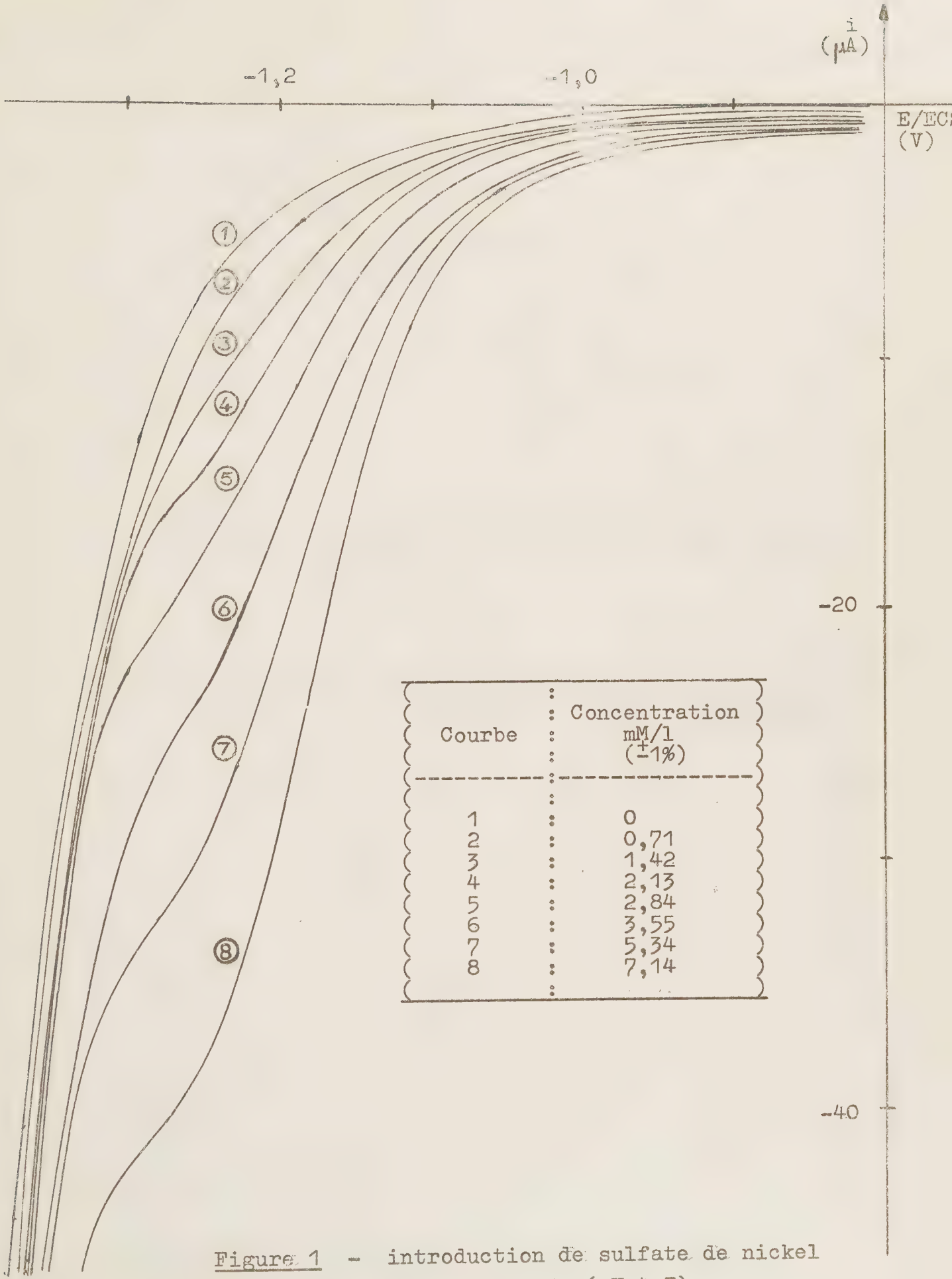
- polie grossièrement, à sec, sur du papier abrasif (grad. 100)
- polie à sec sur du papier fin (grad. 600)
- polie, dans l'eau, sur les papiers abrasifs pré-cités
- polie à la pâte diamant (0,5 µ)

(lorsque l'électrode est préparée dans l'eau, sa surface n'est pas essuyée, mais seulement rincée).

Les résultats ont été les suivants :

- les polissages à sec donnent des courbes très peu reproductibles ;
- les polissages humides s'avèrent meilleurs ;
- le polissage grossier donne la moins mauvaise reproductibilité.

Quoi qu'il en soit, étant donnée la nature de l'étude effectuée, l'état de surface de l'électrode évolue au cours du tracé de la courbe i=f(E), la nature du nickel déposé étant souvent très différente de celle du métal de l'électrode.



Courbe	Concentration mM/l (±1%)
1	0
2	0,71
3	1,42
4	2,13
5	2,84
6	3,55
7	5,34
8	7,14

Figure 1 - introduction de sulfate de nickel dans Na_2SO_4 M. (pH=4,7)

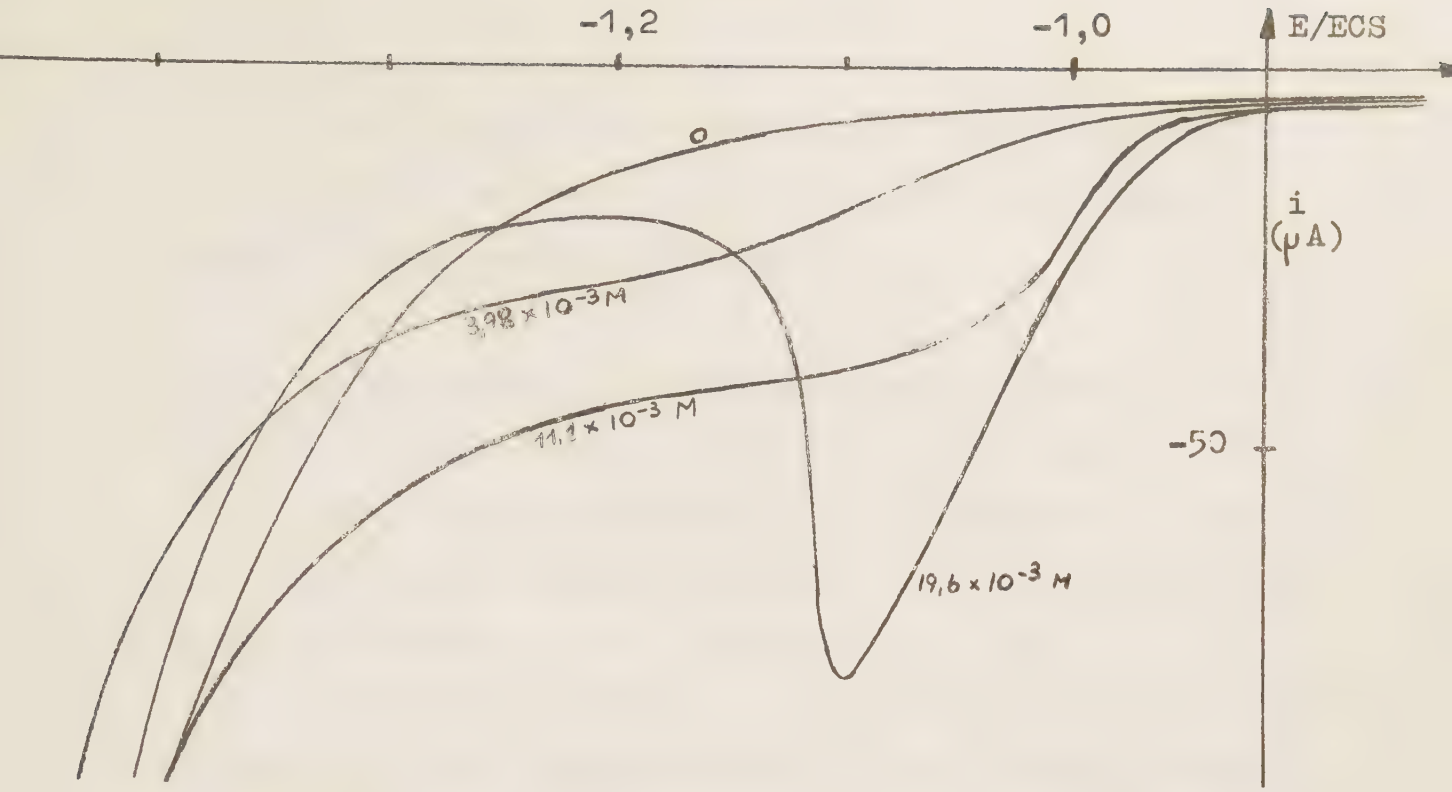
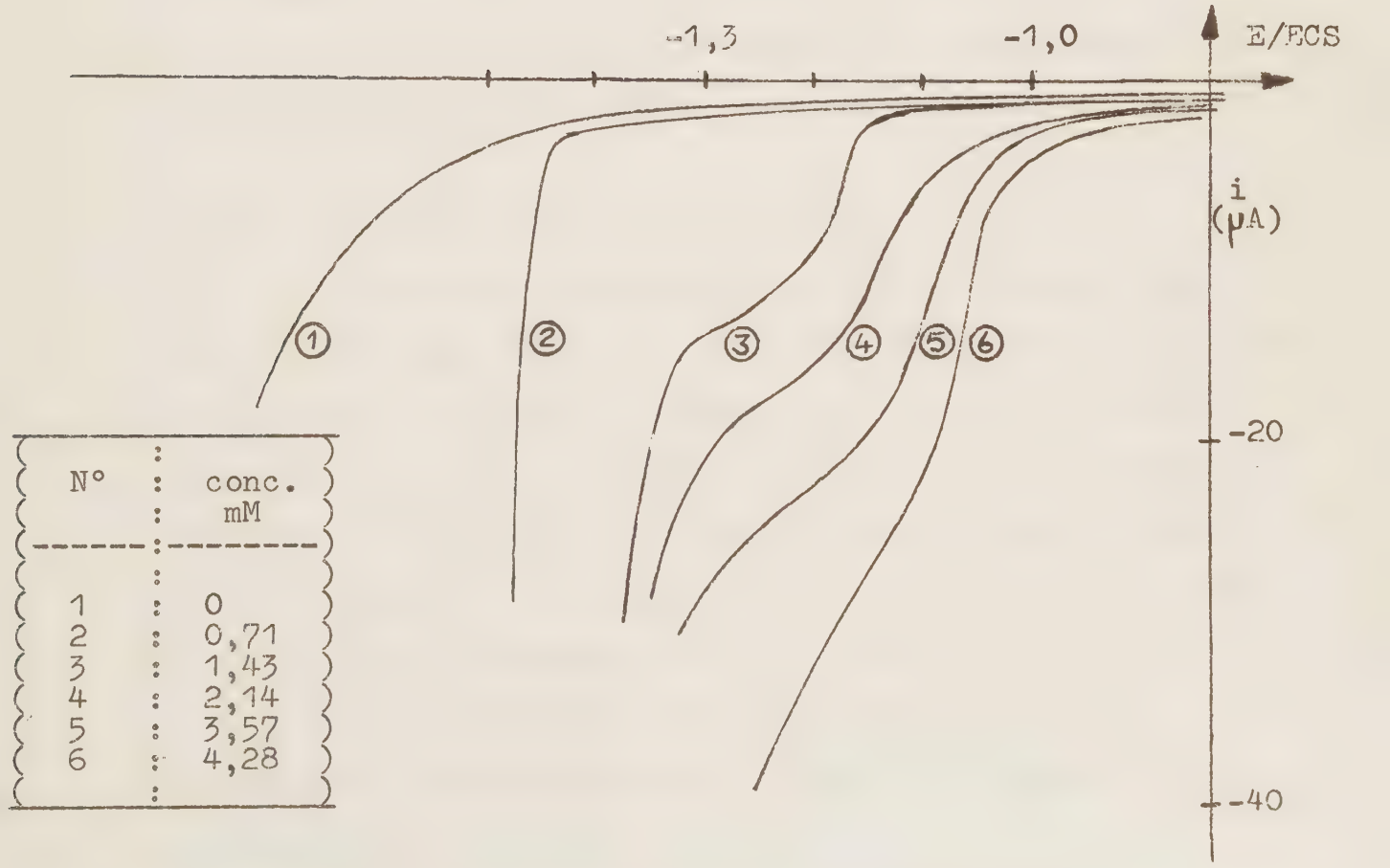


Figure 2 - introduction de sulfate de nickel dans une solution de sulfate de sodium M (pH=5,9)



N°	conc. mM
1	0
2	0,71
3	1,43
4	2,14
5	3,57
6	4,28

Figure 3 - introduction de sulfate de nickel dans une solution tamponnée (pH=6,0)

Un nettoyage complet de l'électrode avant chaque mesure est donc effectué, par voie humide, sur papier abrasif à grain moyen (grad. 100).

2.1.2.2 - Déformation des courbes intensité-potentiel en fonction de la concentration en sulfate de nickel.

Pour des pH inférieurs à 5, l'introduction du nickel dans une solution molaire de sulfate de sodium provoque une légère déformation du mur du solvant (cf. fig. 1).

Pour un pH supérieur (5,90) l'introduction du nickel se manifeste par l'apparition de pics non reproductibles. La surface de l'électrode est recouverte, à la fin du tracé, d'un dépôt verdâtre, facilement ôté, constitué essentiellement d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ (cf. fig. 2 et 3).

A tous pH, une concentration en nickel assez forte doit être atteinte pour obtenir des effets notables (10^{-3} environ).

2.1.2.3 - Interprétation des résultats.

La médiocre reproductibilité et la proximité des "vagues" par rapport au mur rend cette interprétation malaisée. Les "hauteurs de vagues", mesurées du point d'inflexion supérieur au courant du support seul, montrent une variation linéaire en fonction de la concentration en nickel introduit (cf. fig. 4). La droite obtenue ne passe pas par l'origine : ceci est en relation avec le fait que l'on n'observe un effet de l'introduction de nickel qu'à partir d'un certain seuil de concentration, et avec les remarques de nombreux auteurs (15, 16, 17).

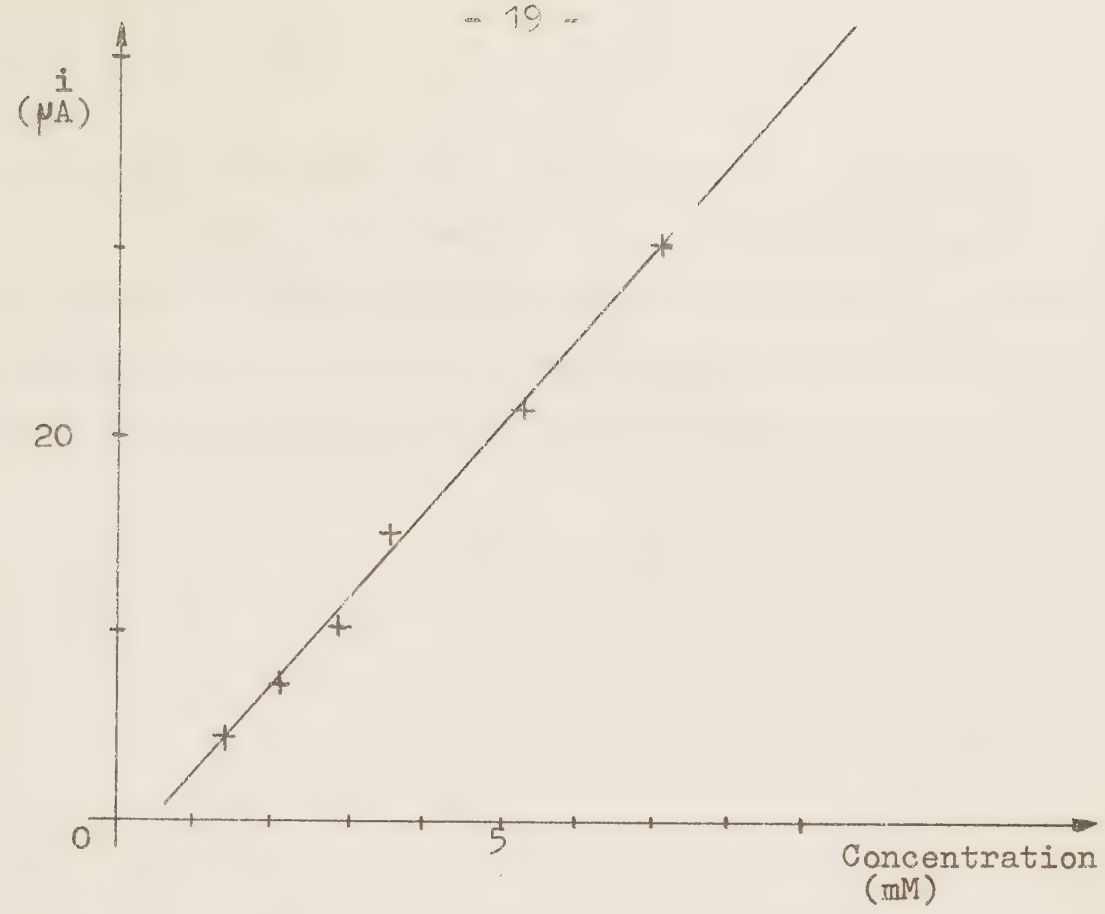


Figure 4 - variations de la hauteur de vague en fonction de la concentration en sulfate de nickel. (cas de la figure 1)

De ces trois faisceaux on déduit, en traçant les droites $\log(i/i_l - i)$ en fonction du potentiel, les résultats consignés dans le tableau II.

Faisceau de la fig.	1	2	3
Pente de la transf. logarithmique (mV/unité de log.)	87 ± 3	90 ± 10	120 ± 15
E1/2 /ECS (V)	-1,15 ± 0,02	-1,05 ± 0,05	-1,10 ± 0,05
αn	0,67 ± 3	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1

Tab. II : mesures effectuées sur les courbes i-E (fig. 1,2,3).

On constate donc, en supposant un processus à deux électrons, que la valeur de α afférant à l'espèce qui réagit à l'électrode serait de l'ordre de 0,3. L'hypothèse d'un processus à un seul électron est cependant tout à fait plausible, le produit αn ne dépassant pas un.

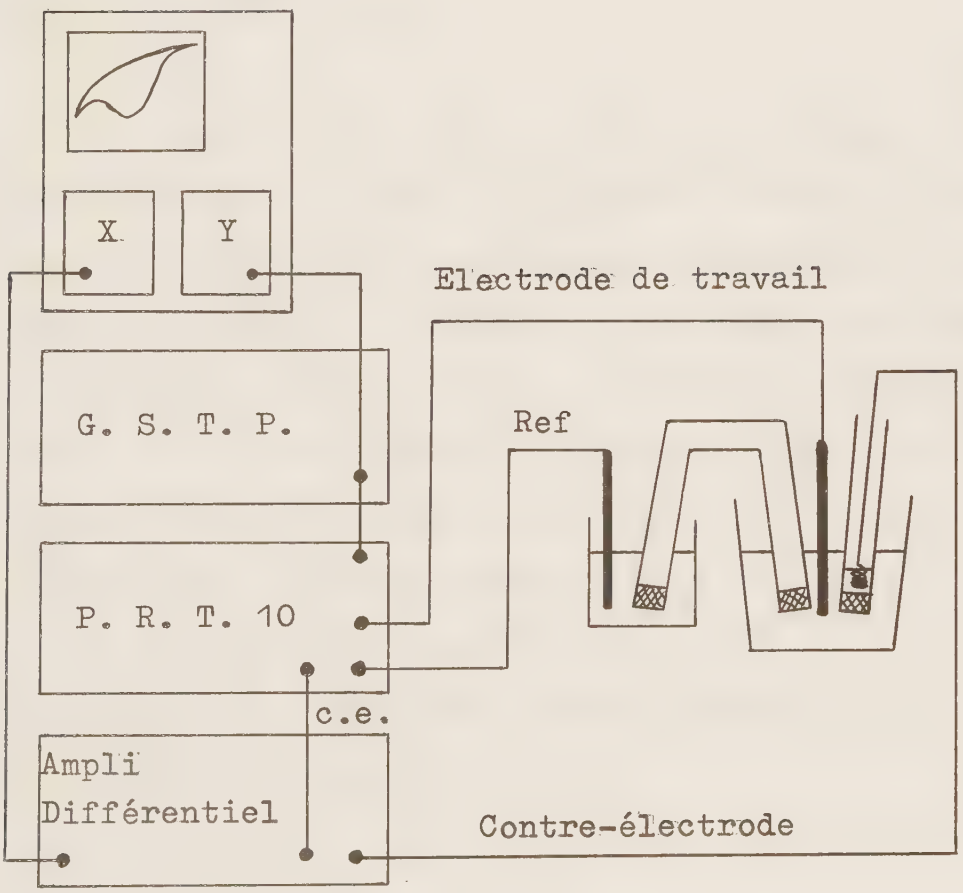


Figure 5 - montage utilisé en voltamétrie cyclique.

2.2 VOLTAMETRIE CYCLIQUE (cf. annexe II)

La voltamétrie à balayage linéaire rapide du potentiel apparaît, dans le cas présent, comme une méthode susceptible de fournir plus de renseignements que les courbes intensité-potentiel grâce à l'introduction d'un nouveau paramètre, la vitesse de balayage. Par ailleurs la faible durée d'un tracé peut laisser espérer des modifications moins importantes de l'état de surface de l'électrode.

2.2.1. Montage (fig. 5)

La cellule et les électrodes utilisées sont les mêmes que pour le tracé des courbes intensité-potentiel. Le montage électrique comprend un potentiostat électronique (PRT 10 Tacussel) piloté par un générateur de signaux triangulaires (GSTP Tacussel). L'intensité parcourant le circuit de contre-électrode est enregistrée sur un oscilloscope à mémoire (Tektronix - type 564 B muni de deux tiroirs amplificateurs différentiels type 2A63), par l'intermédiaire d'un amplificateur différentiel (Tacussel). L'électrode de mesure est préparée comme pour le tracé des courbes intensité-potentiel.

2.2.2. Résultats

2.2.2.1 - Aspect des courbes obtenues. (fig. AII2 et suivantes)

Les courbes i=f(E) obtenues avec un balayage linéaire rapide des potentiels présentent, en général, un maximum (appelé "pic"). Dans certaines conditions ce pic fait place à un simple palier, ce qui rend les mesures plus difficiles. Toute appréciation quantitative des résultats à été effectuée sur des courbes comportant un maximum nettement défini.

2.2.2.2 - Précision des mesures.

Aux faibles vitesses de balayage (inférieures à 0,1 V par seconde) les convections et les modifications d'état de surface de l'électrode rendent les résultats peu reproductibles, surtout en ce qui concerne la valeur de l'intensité. Par contre, aux grandes vitesses, "l'écrasement" du pic entraîne une incertitude plus forte sur le potentiel de celui-ci.

Les ordres de grandeur des incertitudes de mesures, évaluées en combinant l'incertitude dûe à la reproductibilité, les incertitudes de mesure et la précision des appareils, sont consignés dans le tableau III.

Vitesse (V/s)	inc. relative sur l'intensité du pic (%)	inc. absolue sur le potentiel de pic (mV)
$<$0,1 V/s	5 à 10	5 à 10
entre 0,1 V/s et 20 V/s	2 à 5	5 à 10
$>$20 V/s	5	10 à 30

TABLEAU III

Sauf indications contraires, ces valeurs seront utilisées dans la suite de l'étude.

2.2.2.3 - Variations de l'intensité avec la concentration en sulfate de nickel introduit.

Cette étude a été effectuée avec des solutions de $NiSO_4$ dont les concentrations variaient de 2M à 10^{-4}M. La force ionique des solutions -sauf en ce qui concerne la solution 2M- est maintenue égale à celle de la solution M en sulfate de nickel par introduction de Na_2SO_4. Le pH des solutions est de 4,2 $\pm$ 0,05.

Les variations de l'intensité du pic en fonction de la concentration globale en sulfate de nickel introduit sont représentés aux figures 6 et 8.

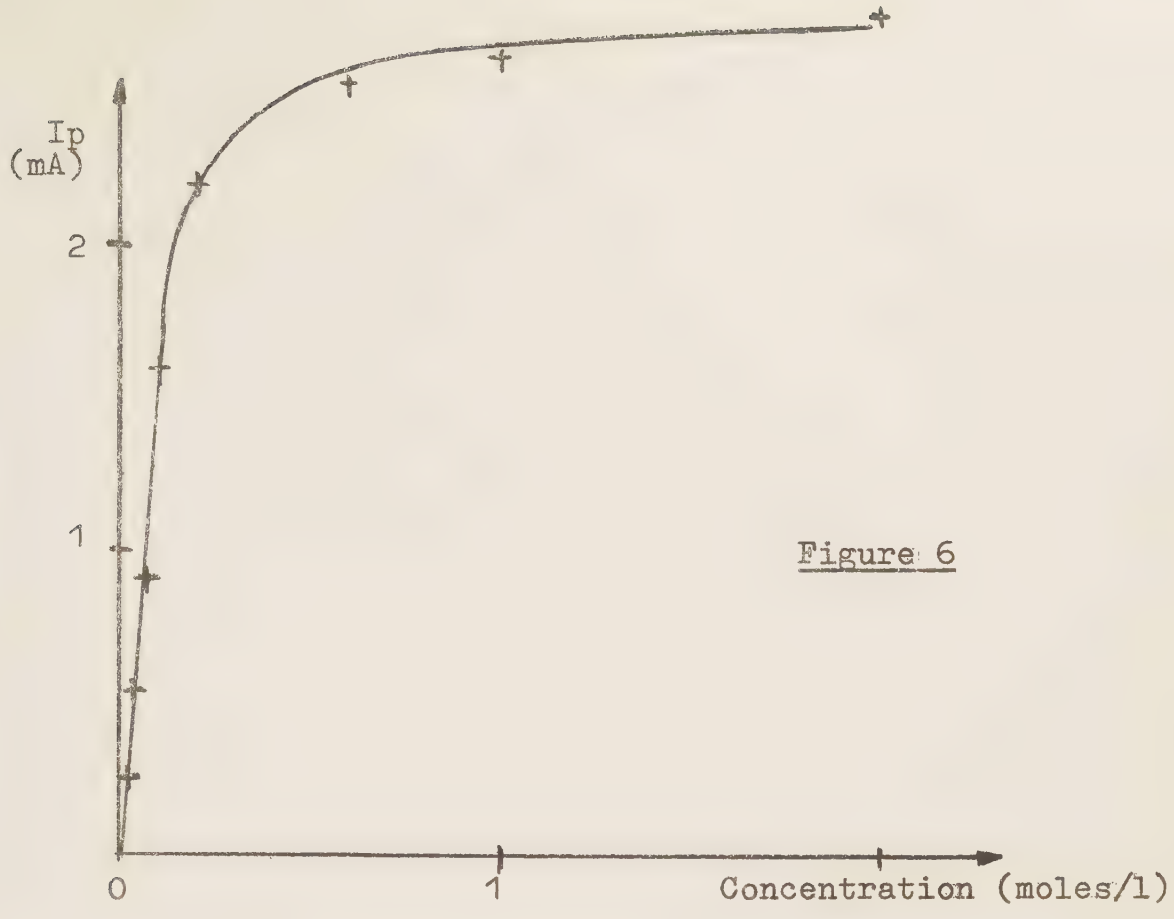


Figure 6

Ip = f(C) (fortes concentrations)

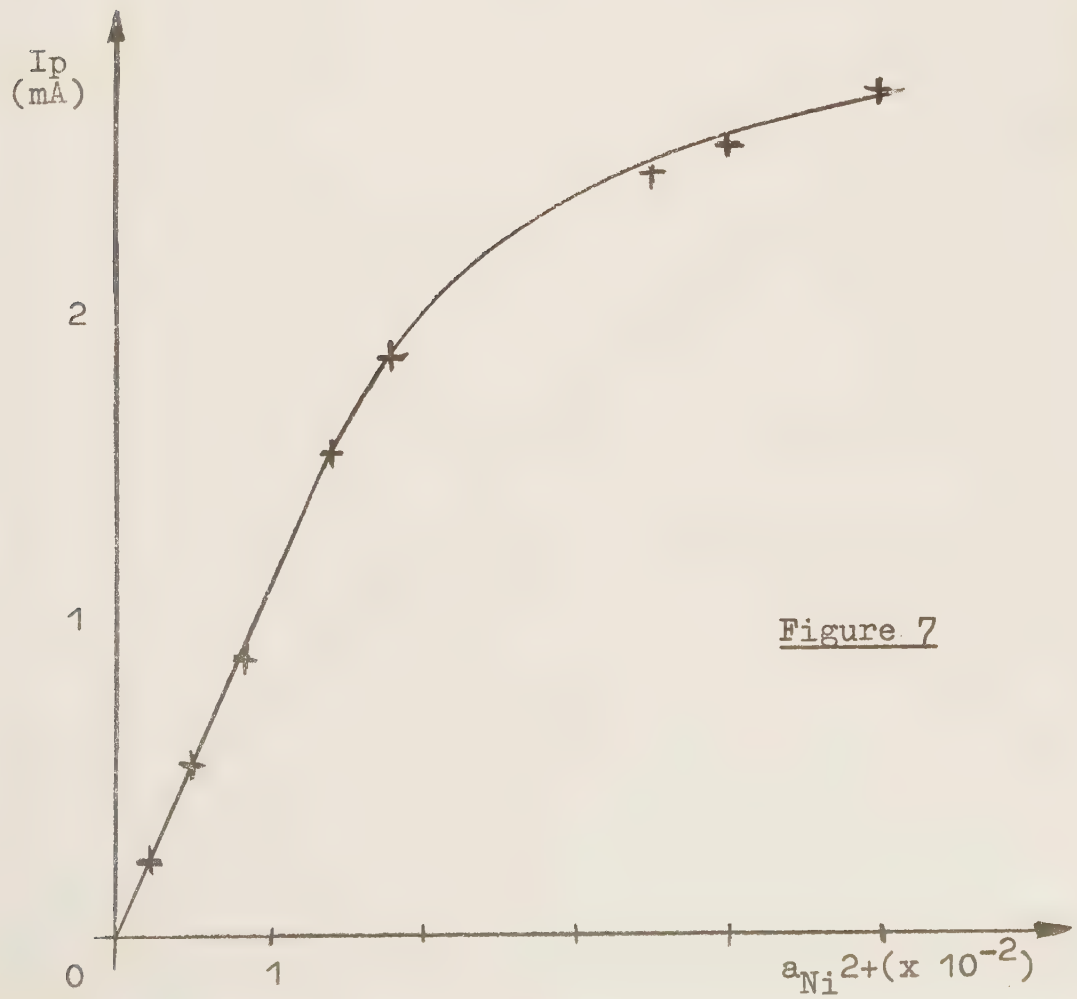


Figure 7

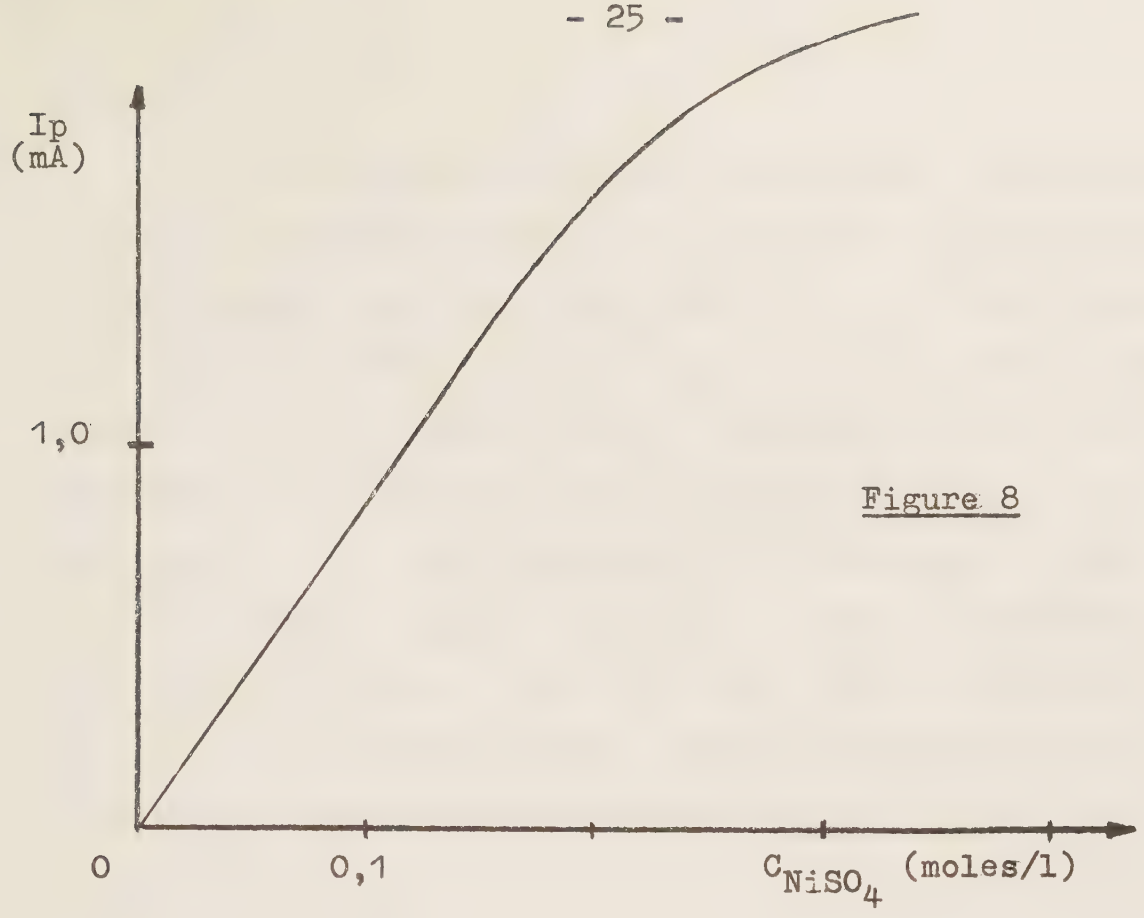


Figure 8

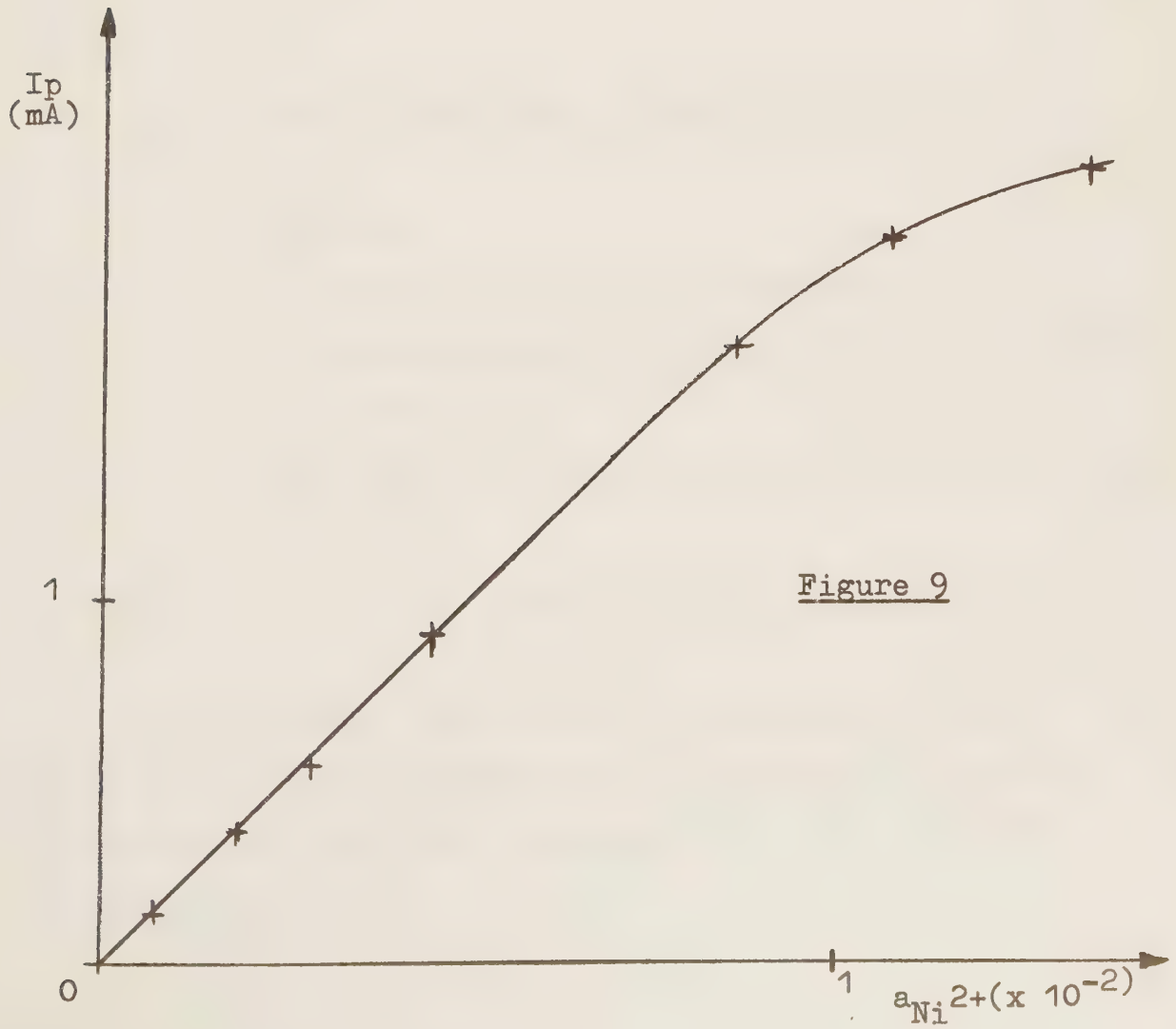


Figure 9

Linéaire aux faibles concentrations, cette courbe s'incurve fortement, lorsque l'on approche de la saturation. Il est évident que l'activité effective de Ni^{2+} doit être considérée ici. Même en tenant compte des valeurs de l'activité de Ni^{2+}, calculées suivant la méthode utilisée par SAUBESTRE (7), la linéarité de la courbe $Ip=f(a_{Ni})$ n'est vérifiée que pour les concentrations inférieures à 0,5M (fig. 7 et 9). Le schéma simplifié proposé par SAUBESTRE n'est sans doute plus applicable à de fortes concentrations.

Les essais suivants seront effectués sur des solutions de concentrations au plus égales à 0,5M.

2.2.2.4 - Evolution des pics en fonction du pH.

On observe :

- une augmentation de l'intensité
- un déplacement du pic vers les potentiels cathodiques

lorsque l'acidité du milieu augmente (cf. fig. 10).

2.2.2.5 - Evolution des pics en fonction de la vitesse.

Solutions 0,5M en $NiSO_4$, tamponnées (tampon acétate de sodium-acide acétique M). Les variations de Ep en fonction de log v sont représentées, pour divers pH, sur la figure 11.

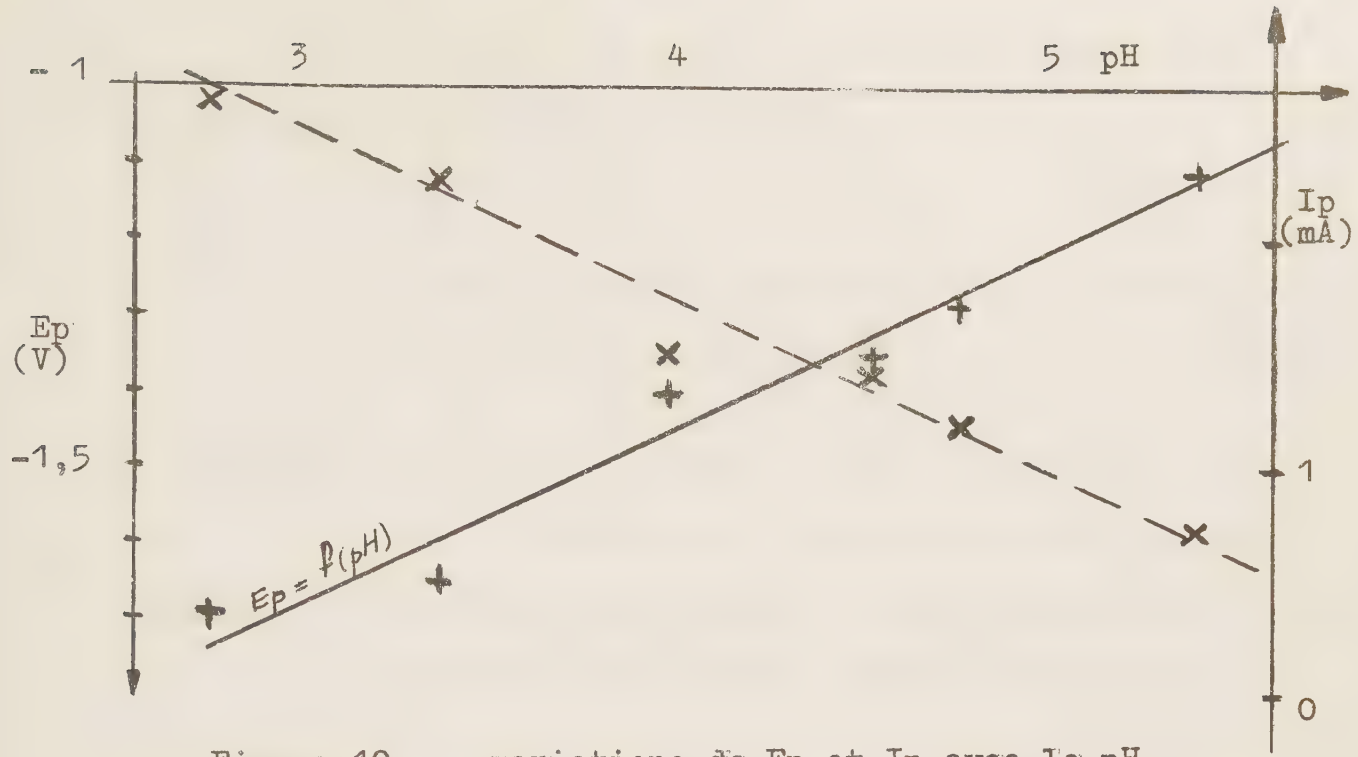


Figure 10 - variations de Ep et Ip avec le pH
(solution de $NiSO_4$ 0,5M. Tampon acétique ; v = 0,4 V/s)

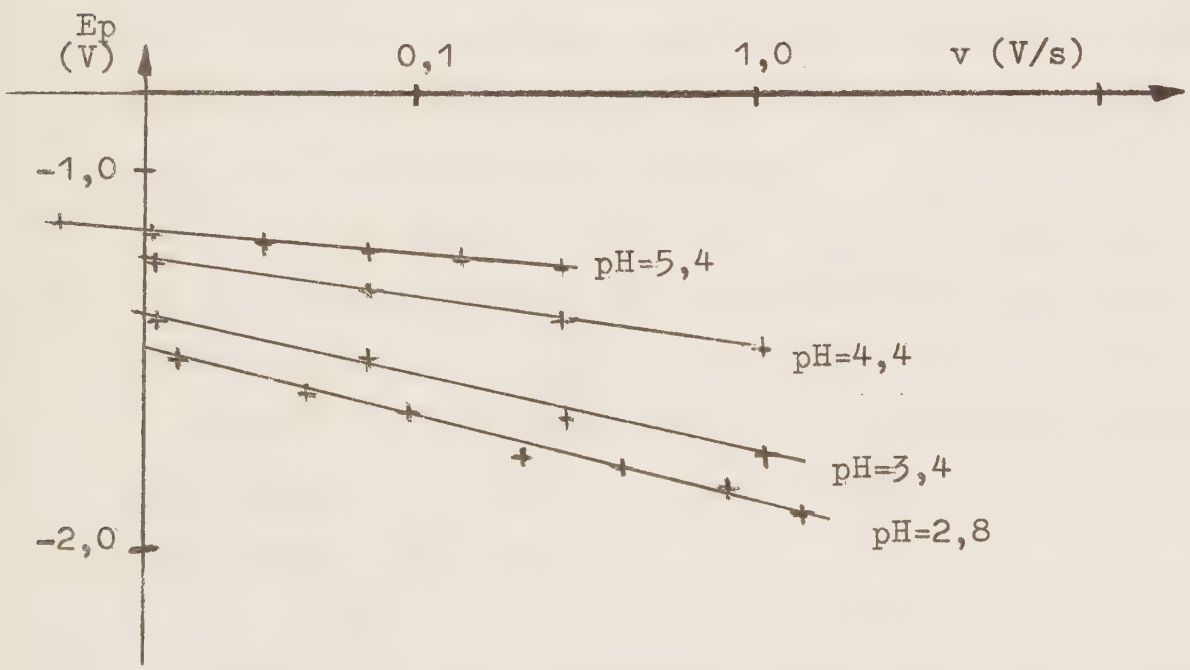


Figure 11 - variations de Ep avec la vitesse
($NiSO_4$ 0,5M. Tampon acétique M)

On constate des variations linéaires dont les pentes sont consignées dans le tableau IV :

pH	2,8	3,45	4,45	5,45
variation du potentiel de pic (V/décade)	0,21	0,20	0,143	0,10

TABLEAU IV - Variation du potentiel de pic avec la vitesse de balayage ($NiSO_4$ 0,5M - Tampon acétate M).

A des fins d'appréciation qualitative, on a étudié quelques solutions non tamponnées.

Dans certaines conditions de vitesse, variables avec la concentration et le pH des solutions, un deuxième pic ou un épaulement sont observés.

Des solutions de $NiSO_4$ 0,4M, en présence de $Na_2 SO_4$, de pH 4,5 à 6,1 donnent des résultats identiques (pente de la droite Ep=f(log v) égale à 0,4 V par décade). Pour des pH inférieurs, le déplacement de Ep en fonction de v devient moins important (à pH=4,2 : 0,3 V/décade ; à pH=3 : 0,25 V par décade) (cf. fig. 12).

Pour les solutions tamponnées, les courbes $Ip/\sqrt{v}$ en fonction de log v montrent une variation dans le sens décroissant, qui semble s'apparenter au cas d'une réaction catalytique avec transfert de charge irréversible (cf. annexe II et fig. 13).

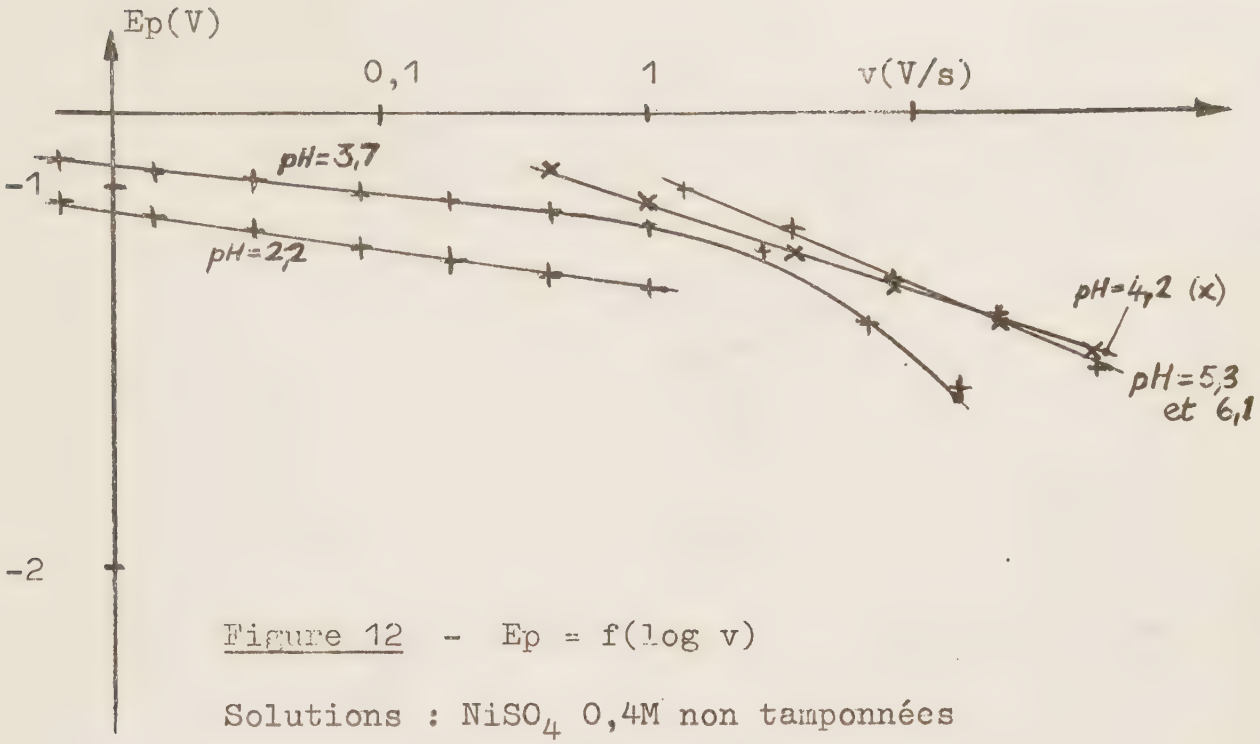


Figure 12 - Ep = f(log v)

Solutions : $NiSO_4$ 0,4M non tamponnées

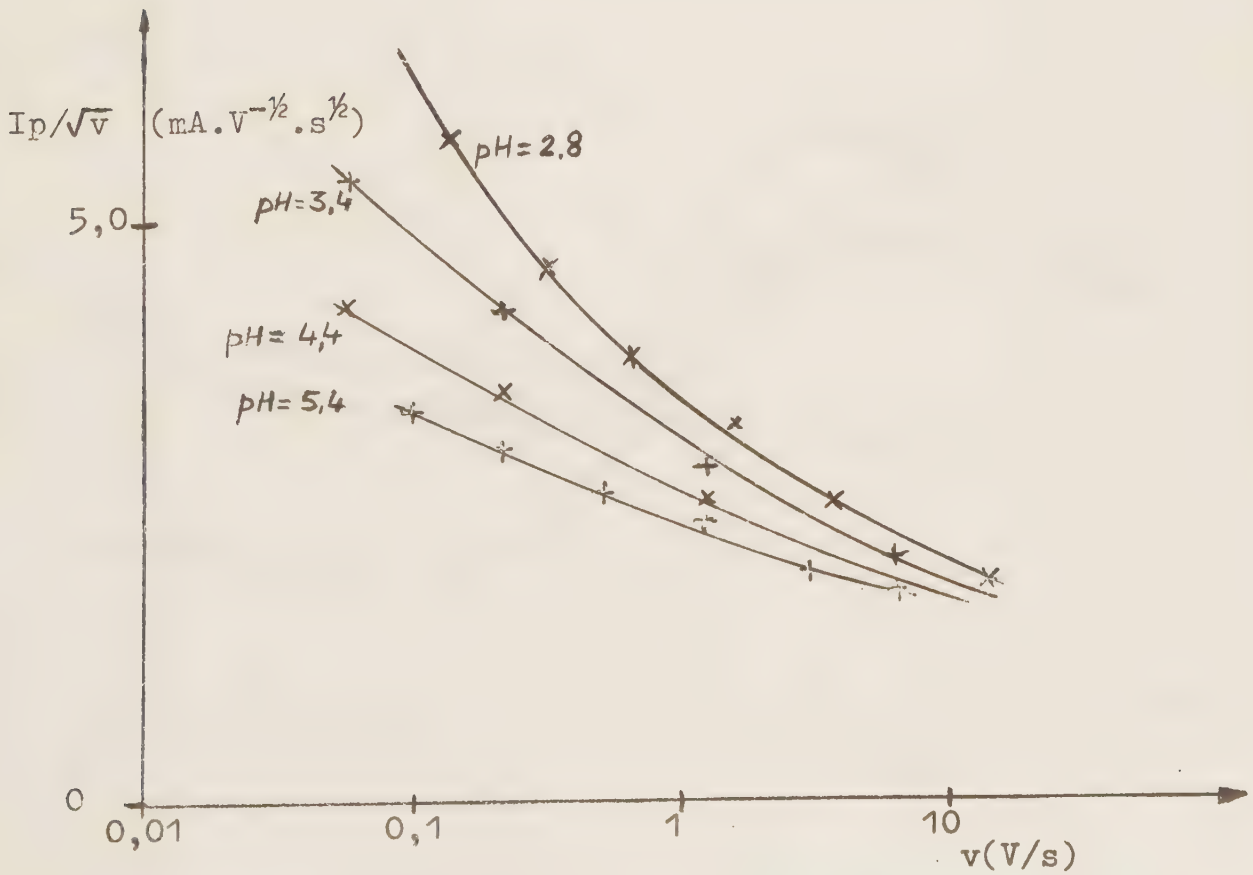


Figure 13 - $Ip/\sqrt{v}$ = f(log v)

Solutions $NiSO_4$ 0,5M.tampon acétique M

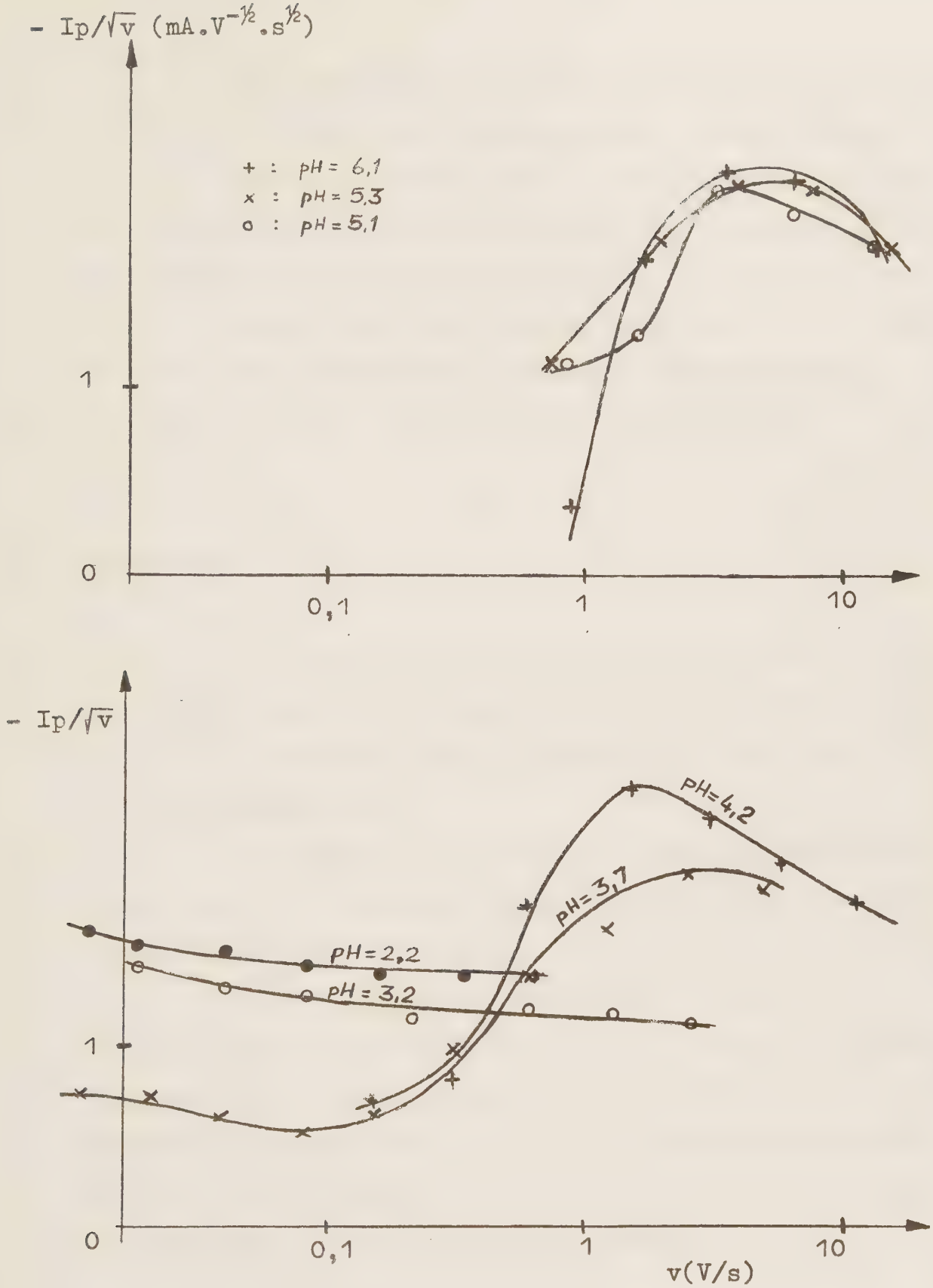


Figure 14 - Variations de $Ip/\sqrt{v}$
Solutions non tamponnées.

Les mêmes courbes tracées pour des solutions non tamponnées montrent des variations moins simples (fig. 14).

Seule la courbe tracée à pH=2 présente une évolution similaire à celle observée en milieu tamponné. On peut donc supposer que, pour des pH supérieurs, et surtout aux faibles vitesses, une modification importante de la surface de l'électrode se produit, entraînant des variations de conductibilité de l'interface électrode-solution.

2.3 CONCLUSION

La variation plus importante du potentiel de pic aux fortes vitesses, la décroissance vers une valeur limite de $Ip/\sqrt{v}$ en fonction de log v militent en faveur d'un mécanisme catalytique.

En milieu non tamponné, le dépôt d'hydroxyde de nickel observé à la surface de l'électrode montre que des protons sont consommés.

D'autre part, étant donné que l'on observe, à vitesse constante, une diminution de Ip lorsque le pH croit, et tenant compte du fait que l'espèce $Ni(OH)^+$ est à sa concentration maximale vers pH 7 (*), il paraît peu probable que la réaction chimique consécutive à la réaction électrochimique mette en jeu l'ion monohydroxylé.

(*) valeur calculée en combinant le produit de solubilité de $Ni(OH)_2$ et la constante de dissociation de $NiOH^+$.

Le mécanisme b (réduction des protons, et combinaison chimique d'une partie de l'hydrogène formé avec les ions Ni^{2+}) proposé par LE GORREC et GUITTON (cf. 1.1.3) semble se produire dans les conditions expérimentales utilisées ici.

III - ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ACIDE BORIQUE ET DES IONS CHLORURES SUR LE DEPOT DE NICKEL.

3.1. INFLUENCE DES IONS CHLORURES.

L'étude en voltamétrie cyclique du dépôt de nickel à partir de solutions de chlorure de nickel 0,4M en présence de chlorure de sodium, montre que le mécanisme de dépôt est le même que pour le sulfate de nickel. La dissociation plus importante du chlorure de nickel provoque une augmentation du courant (cf. fig. 15 et 16).

En fait, les ions chlorures ont surtout pour but de faciliter la corrosion de l'anode dans le cas d'une électrolyse à "anode soluble".

3.2. INFLUENCE DE L'ACIDE BORIQUE.

En général, on attribue à l'acide borique le rôle de tampon de pH. Le pK de cet acide étant de 9,23 à 25C, et de 9,16 à 35C, alors que les solutions de dépôt de nickel sont efficaces dans une gamme de pH allant de 2,5 à 5, il n'est pas possible que le rôle de tampon, au sens usuel du terme, soit seul en jeu.

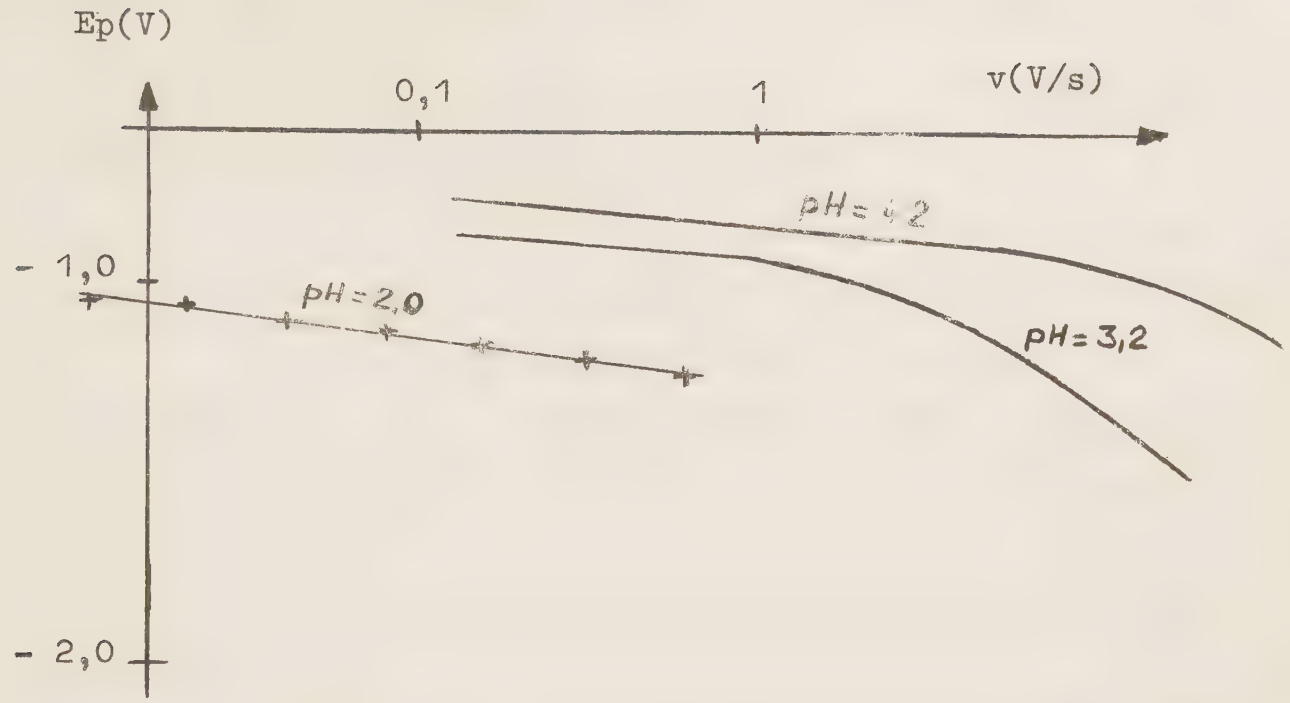


Figure 15 - Ep = f(log v) solution 0,4M en $NiCl_2$ non tamponnée.

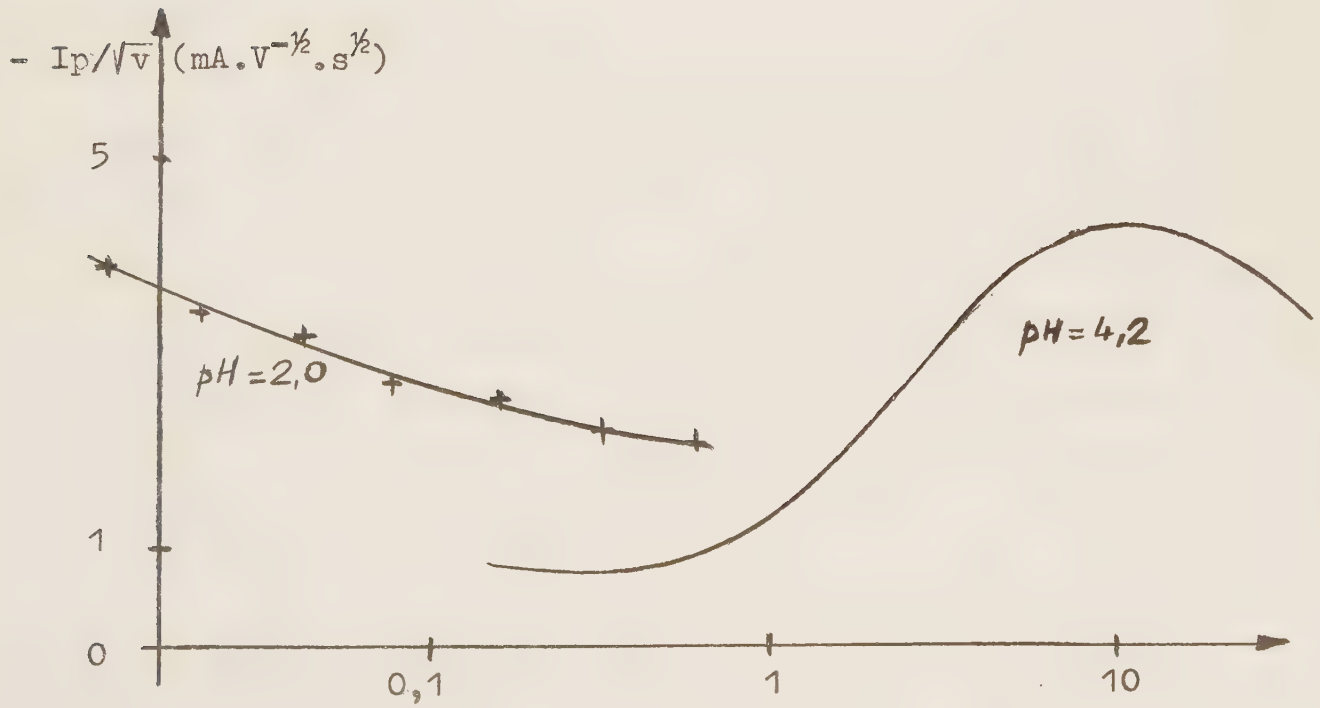


Figure 16 - $Ip/\sqrt{v} = f(\log v)$ (cas de la figure 15)

3.2.1 - Etude par la voltamétrie cyclique de l'influence de l'acide borique : Evolution des courbes en fonction de la quantité de sulfate de nickel introduit.

Dans une solution d'acide borique 0,5M (30,9 g/l) on a introduit des quantités croissantes de sulfate de nickel.

La vitesse de balayage étant de 0,25 V/s, aux concentrations comprises entre 0,02M et 0,2M on observe deux pics qui se confondent en un seul aux plus fortes concentrations (cf. fig. 17).

Ceci met en évidence la réaction de deux espèces différentes.

3.2.2 - Variations des potentiels de pics en fonction de la vitesse.

Ces variations ont été étudiées pour des solutions 0,4M en $NiSO_4$, et de diverses concentrations en acide borique (0,032M ; 0,13M ; 0,24M ; 0,485M ; 0,728M) (fig. 18 et 19).

Sauf dans le cas de la solution la moins concentrée en acide borique, on observe un second pic aux vitesses inférieures à 0,1 V/s, dont les variations de potentiel en fonction de la vitesse de balayage sont moins importantes que celles du pic principal.

Une solution 0,04M en sulfate de nickel, 0,5M en H_3BO_3, présente deux pics sur toute la gamme de vitesses utilisables. Les variations de potentiel de ces pics en fonction de la vitesse de balayage sont parallèles (cf. fig. 20).

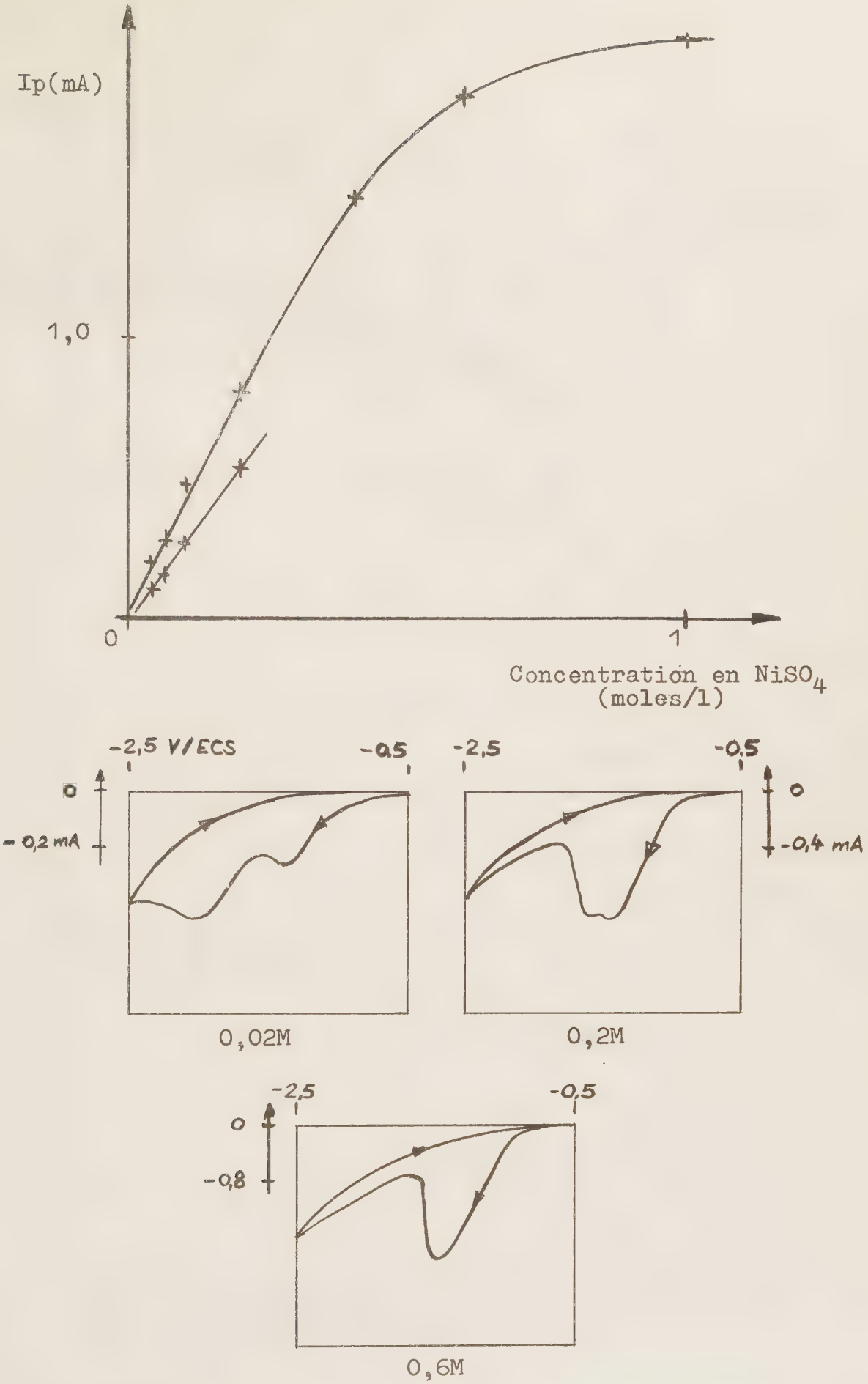


Figure 17 - Evolution des courbes de voltamétrie cyclique en fonction de la concentration en sulfate de nickel en présence d'acide borique (0,5M)

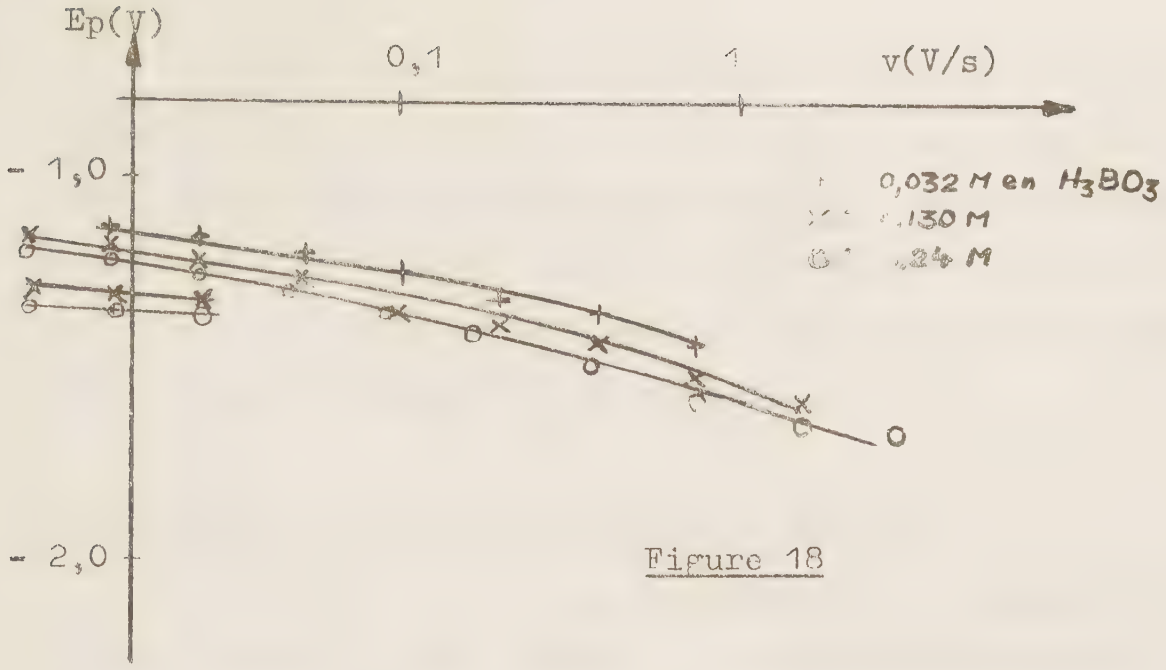


Figure 18

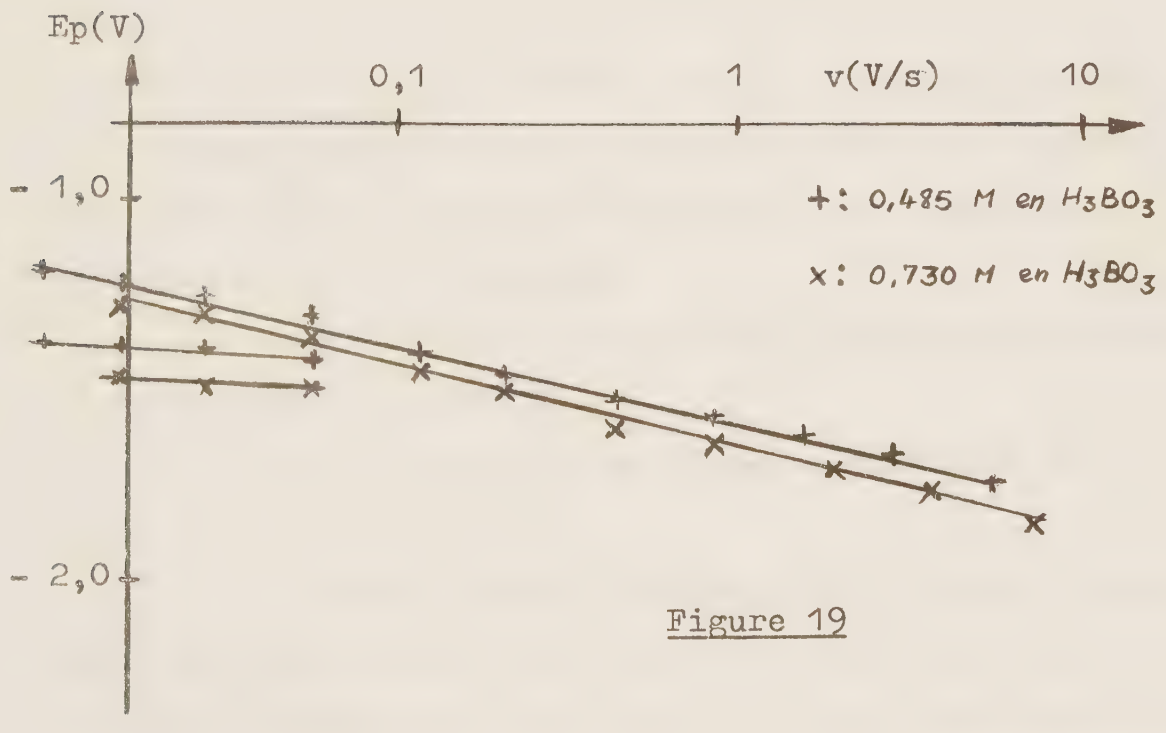


Figure 19

Variations du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage.
Solutions : 0,4M en $NiSO_4$

Par contre, pour des solutions 0,5M en H_3BO_3 et tamponnées par le mélange acide acétique-acétate de sodium 0,5M à divers pH, et à diverses concentrations, on n'observe qu'un seul pic, dans une gamme de vitesse plus restreinte (cf. fig. 21). Il en est de même si l'on remplace le tampon acétique par un tampon aux phosphates.

3.2.3 Variations de $Ip/\sqrt{v}$ en fonction de log v.

La présence de deux pics complique la mesure de Ip. On a tenté de tenir compte de l'interpénétration des deux pics pour évaluer les valeurs des intensités.

Pour des solutions tamponnées contenant de l'acide borique, le mécanisme du dépôt, pour les pH 2,7 et 3,4 est similaire à celui observé pour le sulfate de nickel seul. Aux pH supérieurs, les courbes $Ip/\sqrt{v} = f(v)$ présentent, aux faibles vitesses de balayage, une inflexion qui peut être dûe à deux phénomènes :

- recouvrement de la surface de l'électrode d'une couche isolante de $Ni(OH)_2$
- modification du mécanisme électrochimique (cf. fig. 22).

Les mêmes courbes, tracées pour les deux pics obtenus avec une solution 0,5M en acide borique et 0,04M en $NiSO_4$, montrent que les deux pics ne correspondent pas à un même mécanisme (cf. fig. 23). Le pic le plus négatif correspond à une réduction catalytique du type rencontré

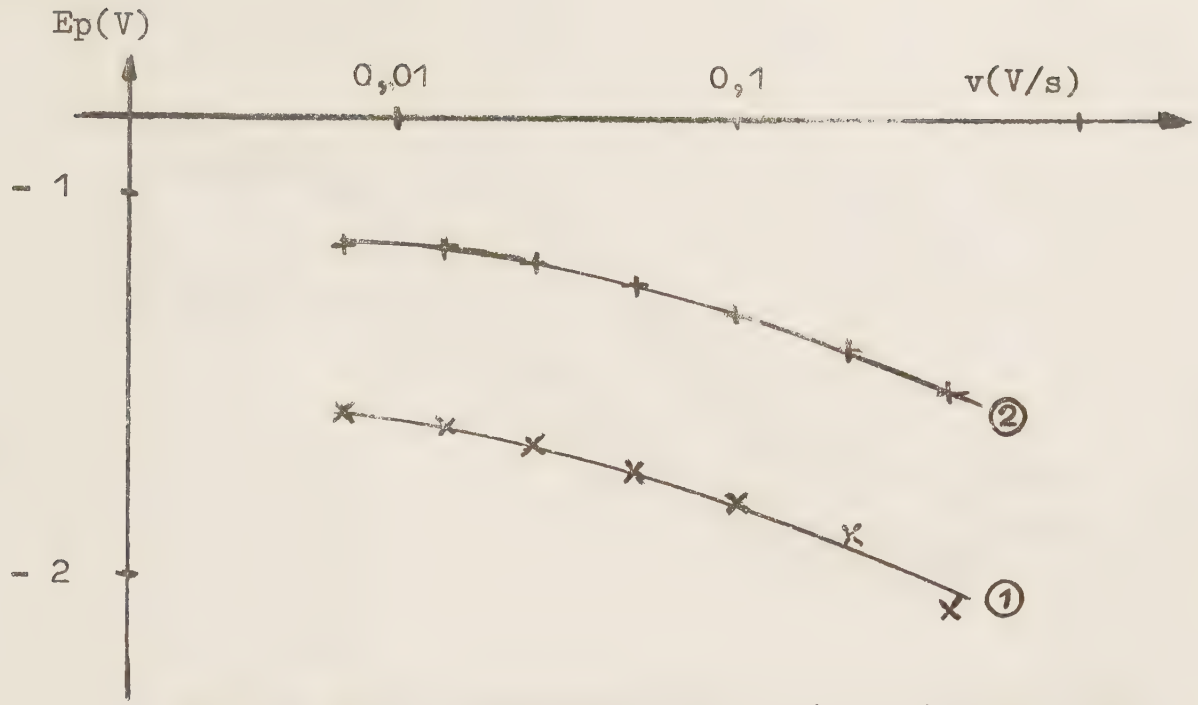


Figure 20 - Variations Ep = f(log v) pour une solution 0,04M en $NiSO_4$; 0,5M en H_3BO_3

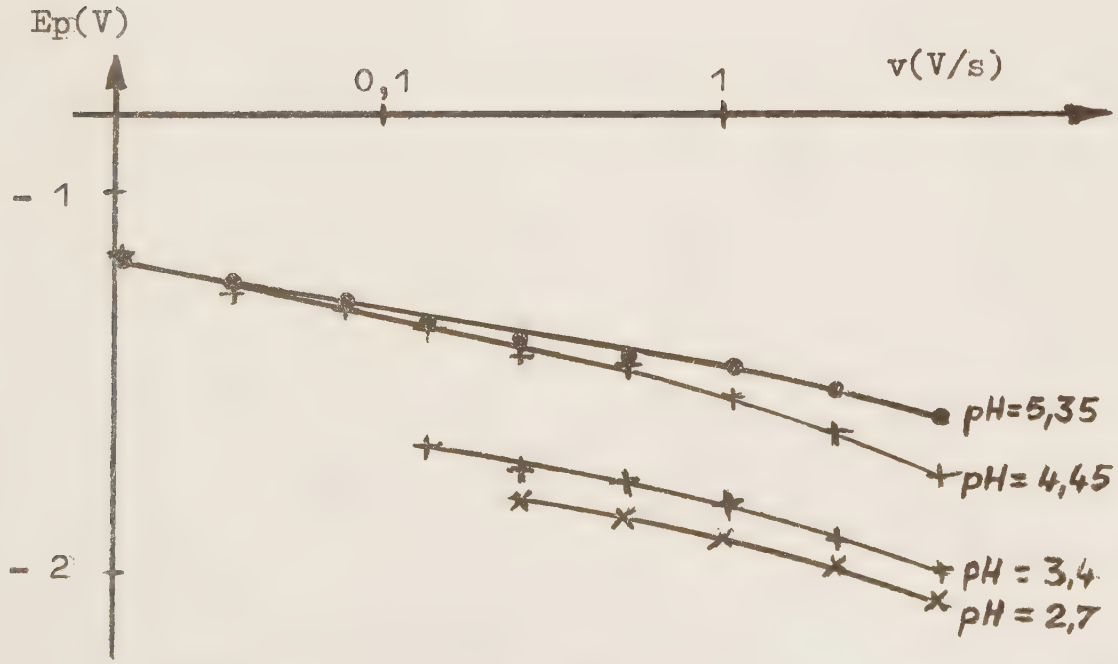


Figure 21 - Variations de Ep = f(log v) pour des solutions : $NiSO_4$ 0,5M ; H_3BO_3 0,5M ; tampon acétique.

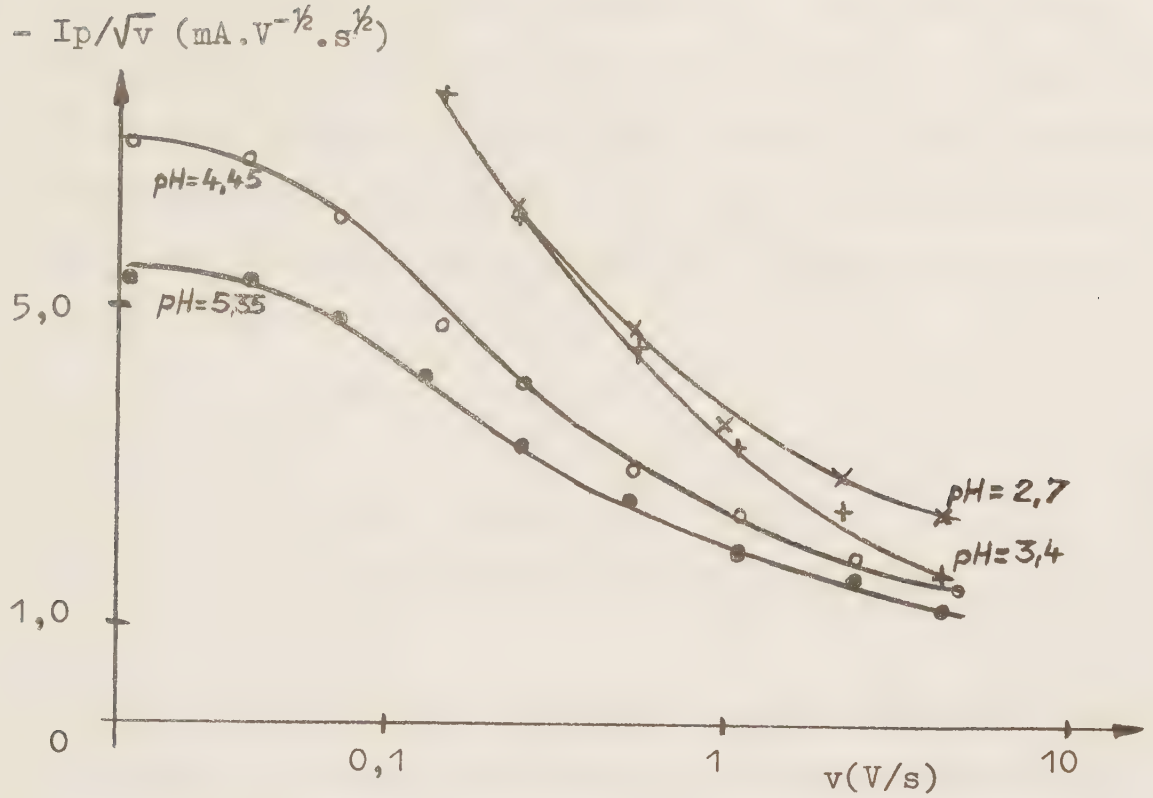


Figure 22 - Evolution de $Ip/\sqrt{v}$ en fonction de v pour des solutions : $NiSO_4$ 0,5M ; H_3BO_3 0,5M ; tampon acétique.

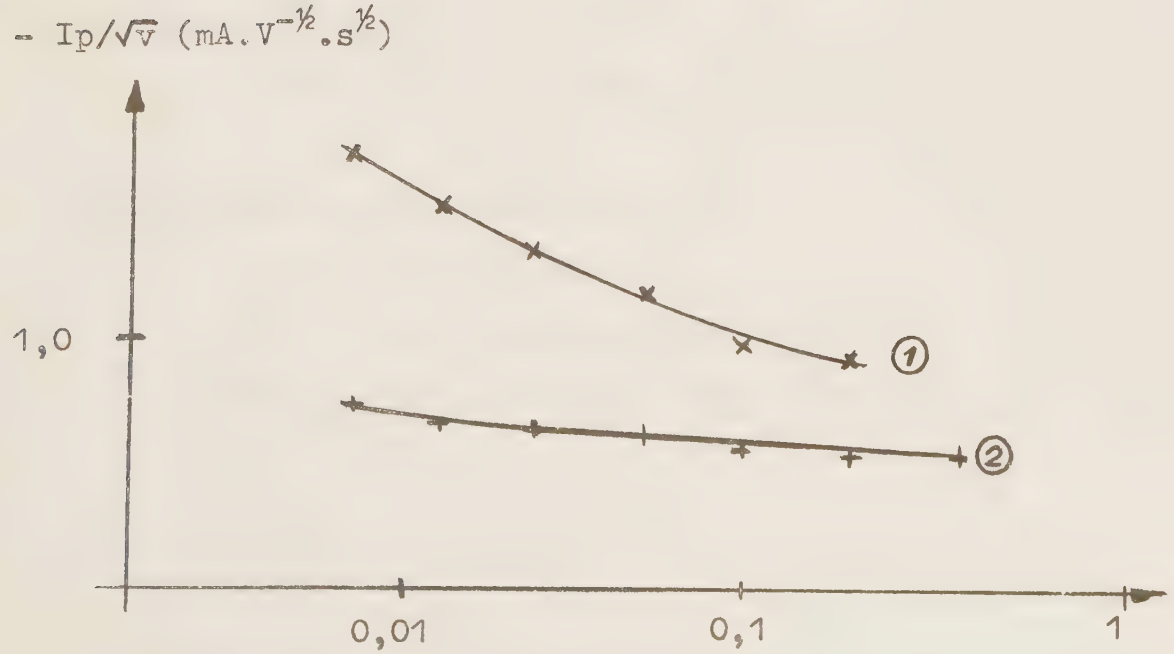


Figure 23 - $Ip/\sqrt{v} = f(\log v)$
solution : $NiSO_4$ 0,04M. H_3BO_3 0,5M

précédemment, alors que le second pic, avec une faible dépendance de $Ip/\sqrt{v}$ avec log v, ne correspond à aucun des mécanismes simples décrits dans l'annexe II. Ces variations pourraient correspondre à un mécanisme catalytique dont la réaction chimique serait gênée, par exemple comme dans le schéma suivant :

$$Ox + ne^- \longrightarrow Red$$
$$A \rightleftharpoons B \qquad (R1)$$
$$Red + B \rightleftharpoons Ox \qquad (R2),$$

où la réaction R1 limiterait l'intervention de R2.

Dans le cas considéré ici, une telle réaction pourrait se produire de plusieurs manières différentes :

A) Intervention d'espèces hydroxylées :

$NiOH^+$:

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H$$
$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons NiOH^+ + H^+$$
$$NiOH^+ + 2H \rightleftharpoons Ni + H^+ + H_2O$$

$Ni(OH)_2$ adsorbé à la cathode :

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H$$
$$Ni^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2H^+$$
$$Ni(OH)_2 + 2H \rightleftharpoons Ni + 2H_2O$$

pH	H_3BO_3	$H_2BO_3^-$	HBO_3^{2-}	BO_3^{3-}	$H_2B_4O_7$	$HB_4O_7^-$	$B_4O_7^{2-}$
3	0,499	$3,1x10^{-7}$	$6x10^{-17}$	10^{-27}	$1,7x10^{-4}$	$1,7x10^{-5}$	$2x10^{-11}$
4	0,499	$3,1x10^{-6}$	$6x10^{-15}$	10^{-24}	$1,7x10^{-4}$	$1,7x10^{-4}$	$1,8x10^{-9}$
5	0,493	$3,0x10^{-5}$	$6x10^{-13}$	10^{-21}	$1,7x10^{-4}$	$1,7x10^{-3}$	$1,7x10^{-7}$
6	0,452	$2,8x10^{-4}$	$6x10^{-11}$	$9x10^{-19}$	$1,2x10^{-4}$	0,0118	$1,2x10^{-5}$
7	0,342	0,0021	$4,2x10^{-9}$	$7x10^{-15}$	$3,8x10^{-4}$	0,0385	$3,9x10^{-4}$
8	0,218	0,0135	$2,7x10^{-6}$	$4x10^{-12}$	$6,4x10^{-5}$	0,0639	0,0032
9	0,117	0,0718	$1,4x10^{-5}$	$2,3x10^{-10}$	$5,2x10^{-6}$	0,0519	0,0260
10	0,037	0,228	$4,6x10^{-4}$	$7,2x10^{-7}$	$5,3x10^{-8}$	0,0053	0,054
11	0,0073	0,451	0,0090	$1,4x10^{-5}$	$8x10^{-12}$	$8,0x10^{-5}$	0,0081
12	$6,7x10^{-4}$	0,415	0,0828	0,0013	$6x10^{-15}$	$5,8x10^{-7}$	$5,8x10^{-5}$

Concentration des diverses espèces présentes dans une solution aqueuse borique 0,5M à divers pH (valeurs calculées à partir des données de POURBAIX) (116).

B) Intervention des borates :

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H$$
$$Ni^{2+} + H_2BO_3^- \rightleftharpoons NiH_2BO_3^+$$
$$NiH_2BO_3^+ \rightleftharpoons Ni + H_3BO_3 + H^+$$

ou toute autre réaction de combinaison entre Ni^{2+} et des dérivés de l'acide borique présents en solution (cf. tableau V : espèces présentes dans des solutions aqueuses d'acide-borique). SAUBESTRE propose des complexes macromoléculaires où l'ion nickel serait tétracoordonné, ou hexacoordonné.

C) Une intervention simultanée des borates et de l'ion hydroxyle peut également être envisagée.

L'étude de solutions de concentration fixe en sulfate de nickel et de concentrations variables en acide borique donne les résultats suivants (cf. fig. 24 et 25) :

- aux concentrations en acide borique inférieures à 0,1M (6g/l), le seul pic observé est caractéristique d'un mécanisme catalytique simple.

- aux plus fortes concentrations, la présence de deux pics, ainsi que les variations de $Ip/\sqrt{v}$ avec la vitesse montrent que l'on est en présence d'un mécanisme complexe. On peut donc affirmer que l'acide borique présent dans la solution joue un rôle direct dans la réaction de dépôt de nickel et donc que l'hypothèse A, émise plus haut

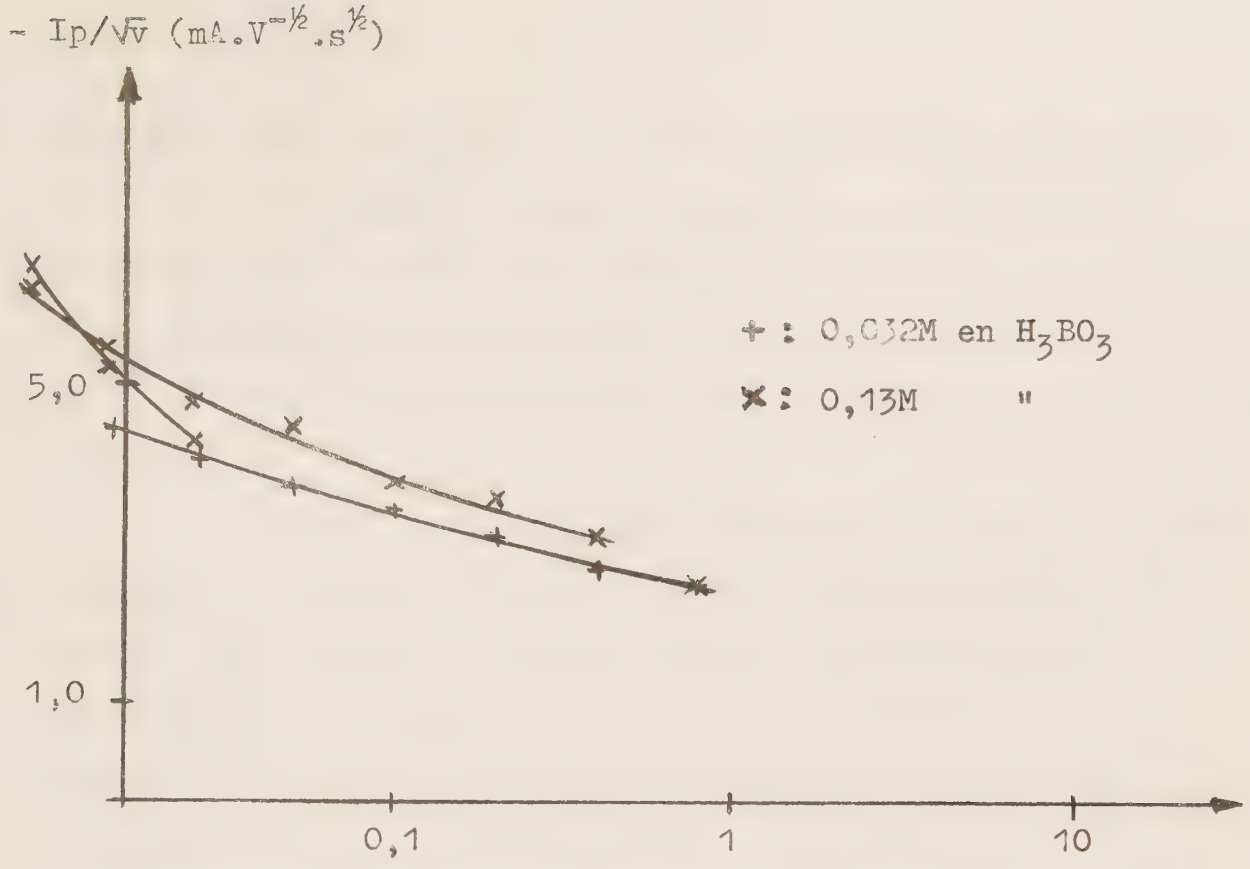


Figure 24 - $Ip/\sqrt{v} = f(\log v)$
Solutions : $NiSO_4$ 0,4M - H_3BO_3

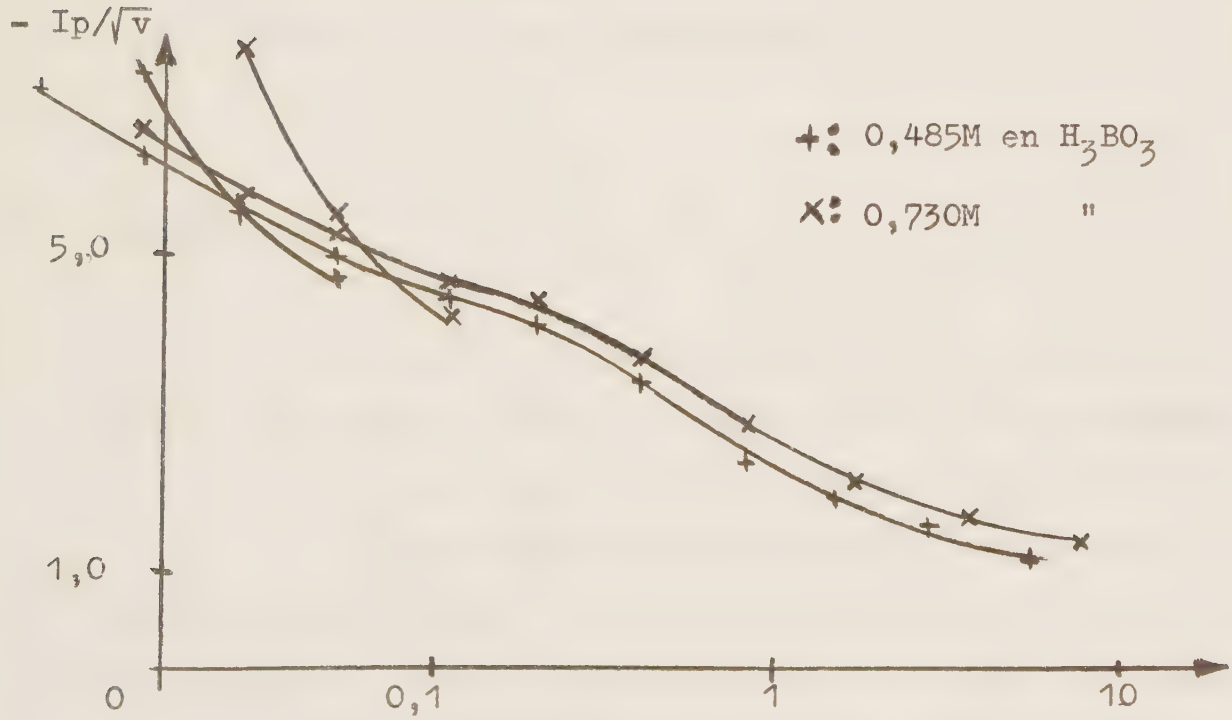


Figure 25 - $Ip/\sqrt{v} = f(\log v)$
Solutions : $NiSO_4$ 0,4M - H_3BO_3

doit être éliminée. De plus, l'étude de solutions tamponnées contenant de l'acide borique a montré que le mécanisme de dépôt du nickel reste simple aux pH inférieurs à 3,7, même en présence d'acide borique à forte concentration.

Deux interprétations de ce fait peuvent être données :

- L'ion hydroxyle joue également un rôle : l'acide borique n'étant pas un tampon efficace, le pH de la double couche peut monter jusqu'à des valeurs permettant une intervention combinée des ions OH^- et de l'acide borique, intervention qui se fait beaucoup moins facilement en présence de tampon efficace. C'est l'hypothèse C.

- On peut aussi supposer que le produit d'association entre les ions nickel et les borates soit dû à une espèce présente en forte concentration à pH 7.

CONCLUSION.

En présence d'acide borique, et en l'absence de tampon, le dépôt de nickel se fait suivant deux mécanismes :

- le mécanisme catalytique simple déjà mentionné,

- un autre mécanisme, prépondérant aux fortes concentrations d'acide borique qui pourrait être une réaction catalytique de réduction des protons, où l'espèce réagissant avec l'hydrogène formé serait un composé nickel-borates -éventuellement combiné avec les ions OH-.

IV - ETUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES ADJUVANTS ORGANIQUES SUR LE DEPOT ELECTROCHIMIQUE DU NICKEL

4.1. PRODUITS ETUDIES.

4.1.1. Choix.

Le nombre des produits organiques ayant fait l'objet de brevets dans le domaine de la galvanoplastie du nickel étant très important, il est très difficile de savoir quels sont ceux dont l'action est réellement efficace.

Après avoir déterminé quels brillanteurs étaient les plus cités dans la littérature, et ceux dont les effets pratiques étaient les moins controversés, nous avons orienté l'étude comme suit :

a) étude approfondie de trois brillanteurs, qui entrent en général en combinaison dans les bains de dépôt :

- l'alcool propargylique (propyne-2,ol-1)
- la saccharine (sulfimide orthobenzoïque, ou son sel de sodium)
- l'acide naphtalène trisulfonique.

b) étude électrochimique de l'influence de cinq autres brillanteurs connus :

- le butyne-2,diol-1,4
- l'acétonitrile
- la coumarine
- la thiourée
- l'iodure de N-Ethyle quinaldinium.

4.1.2. Pureté - Origine.

On a, chaque fois que cela était matériellement possible, vérifié que l'effet du produit technique était le même que celui du produit à un très haut degré de pureté.

L'origine des produits, les méthodes de purification utilisées et la classe des brillanteurs dans laquelle ces produits sont habituellement rangés sont consignées dans le tableau VI.

4.2. ETUDE DES REACTIONS DU PROPYNOL, DU BUTYNEDIOL, DE LA SACCHARINE ET DE L'ACIDE NAPHTALENE TRISULFONIQUE AU COURS DU DEPOT DE NICKEL.

Le but de cette étude est de déterminer :

- la nature de ces réactions (chimique ou électrochimique ?)
- la vitesse de celles-ci
- la nature des produits de réactions, et leur influence possible.

PRODUIT	Origine	Purification éventuelle	Classe
Propynol	Sté le Nickel - Le Havre	2 distillations sous pression réduite.	II
	Flucka (purissimum)		
Butyne-2, diol-1,4	Sté le Nickel - Le Havre	2 recristallisations dans un mélange acétate d'éthyle-toluène.	I et II
Acide naphtalène trisulfonique	- id -	2 recristallisations dans l'eau.	I
Saccharine	- id -	- id -	I et II
Acétonitrile	Carlo Erba (purum)	distillation sous pression réduite	II
Coumarine	Prolabo (pure)	recristallisation dans l'eau	I et II
Thiourée	Prolabo (pure)		II
Iodure de N-Ethyle quinaldinium	Schuchard	recristallisation dans l'eau	II

TABLEAU VI

Provenance, purification et classe des adjuvants organiques du dépôt électrolytique de nickel considérés dans cette étude.

4.2.1. Courbes intensité-potentiel.

Les courbes intensité-potentiel de solutions des quatre brillanteurs cités plus haut, à des concentrations allant jusqu'à 0,2 M, en milieu sulfate de sodium M de pH variant de 2 à 7, ne présentent aucune vague, que les produits soient seuls ou en présence les uns des autres.

Le seul effet apporté par les produits étudiés est un déplacement plus ou moins prononcé du mur du solvant, vers les potentiels plus négatifs, qui a déjà été étudié pour un certain nombre d'entre eux (cf. 1.4.1.).

4.2.2. Réactions du propynol lors du dépôt de nickel.

ROGERS et TAYLOR (62) ont observé que la quantité de courant ayant passé dans une cellule de dépôt de nickel à partir d'une solution contenant du propynol ne correspondait pas aux quantités de nickel déposé et d'hydrogène dégagé. Ils ont également observé la présence de propanol dans les solutions après dépôt, et ont conclu à une réaction électrochimique du propynol sur la cathode.

Cependant, les mêmes résultats expérimentaux peuvent être obtenus s'il se produit une réaction chimique entre l'hydrogène produit à la cathode et le propynol.

4.2.2.1 - Recherche, identification et dosage des produits de réaction du propynol lors du dépôt de nickel.

Lors du dépôt de nickel, le propynol contenu dans la solution donne les réactions suivantes :

$CH \equiv C-CH_2OH$ — propyne-2,ol-1

$CH_2 = CH-CH_2OH$ — propène-2,ol-1 (alcool allylique)

$CH_2=CH-CH_2OH$

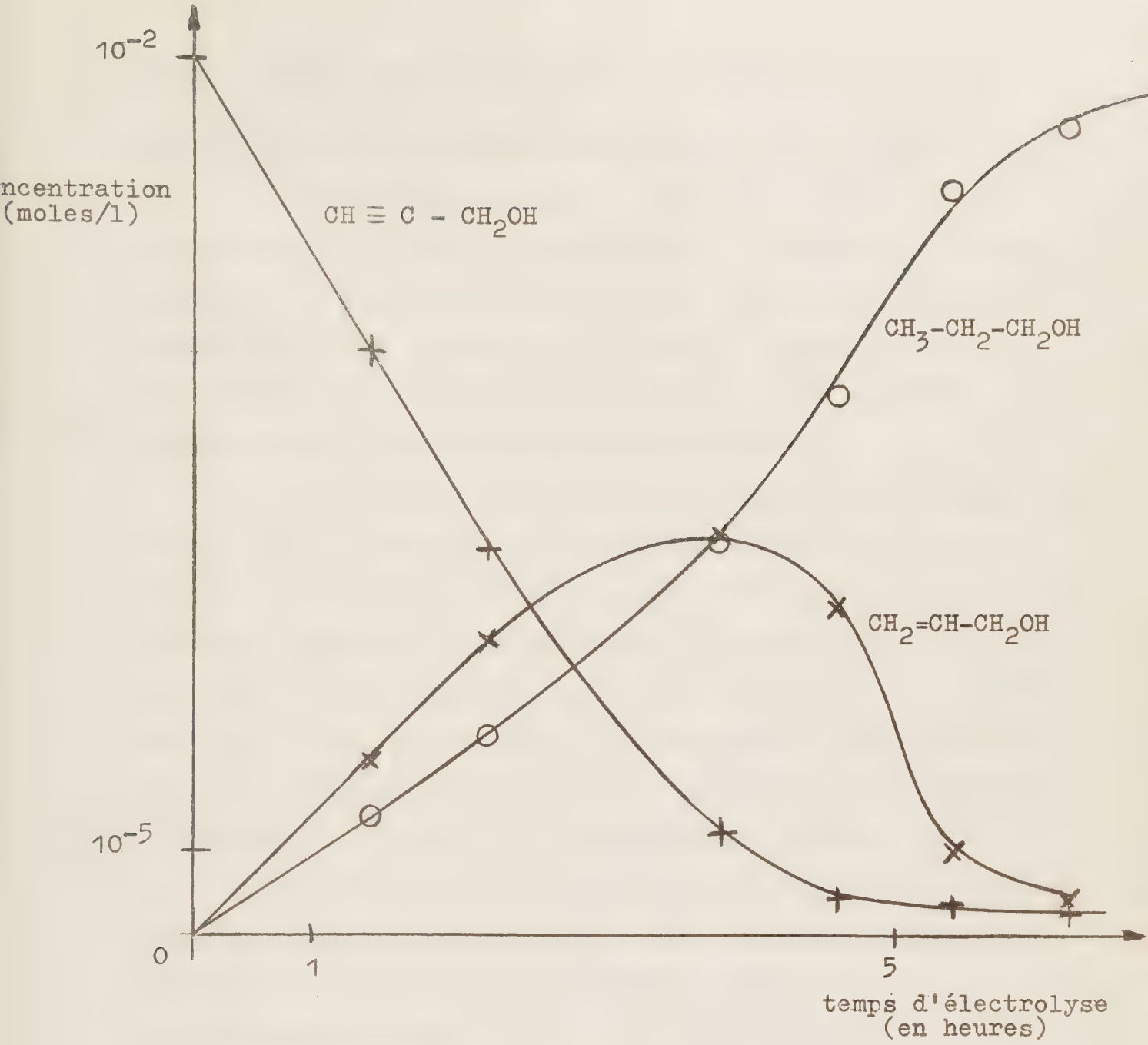
$CH_3-CH_2-CH_2OH$ — propanol-1

Ces produits ont été effectivement obtenus par extraction à l'acétate d'éthyle, concentration des produits par distillation, et chromatographie préparative en phase gazeuse. Ils ont été identifiés sans ambiguïté grâce à leurs spectres infra-rouges et comparaison de leur comportement en chromatographie avec celui d'échantillons connus.

A intensité égale, la vitesse de transformation du propynol est indépendante du potentiel de la cathode (entre -0,8 et -1,5 V/ECS) ce qui exclut la possibilité d'un potentiel de réduction légèrement plus négatif que celui du nickel.

On peut donc affirmer que la réaction de réduction du propynol au cours du dépôt de nickel est une réaction d'hydrogénation chimique.

On a étudié l'évolution de cette réaction en fonction du temps au moyen de la méthode de dosage décrite à l'annexe III. Les résultats de cette étude sont représentés à la figure 26.



Solutions utilisées : $NiSO_4,7H_2O$: M

H_3BO_3 : 0,5 M

Saccharinate de Sodium: $0,24 \times 10^{-1}$ M (5g/l)

Acide naphtalène trisulfonique : $0,135 \times 10^{-1}$ M (5g/l)

Propynol : 10^{-2} M (0,56g/l)

Figure 26 - hydrogénation du propynol au cours du dépôt de nickel.

4.2.3. Réactions du saccharinate de sodium et de l'acide napthalène trisulfonique au cours du dépôt de nickel.

L'évolution, pendant le dépôt du nickel, des absorptions U. V. dûes au saccharinate de sodium et à l'acide naphtalène trisulfonique (resp : 202 et 236 nm) seuls ou en combinaisons avec d'autres brillanteurs, est plus lente : une diminution de hauteur de deux à trois pour cent est obtenue au bout de douze heures d'électrolyse.

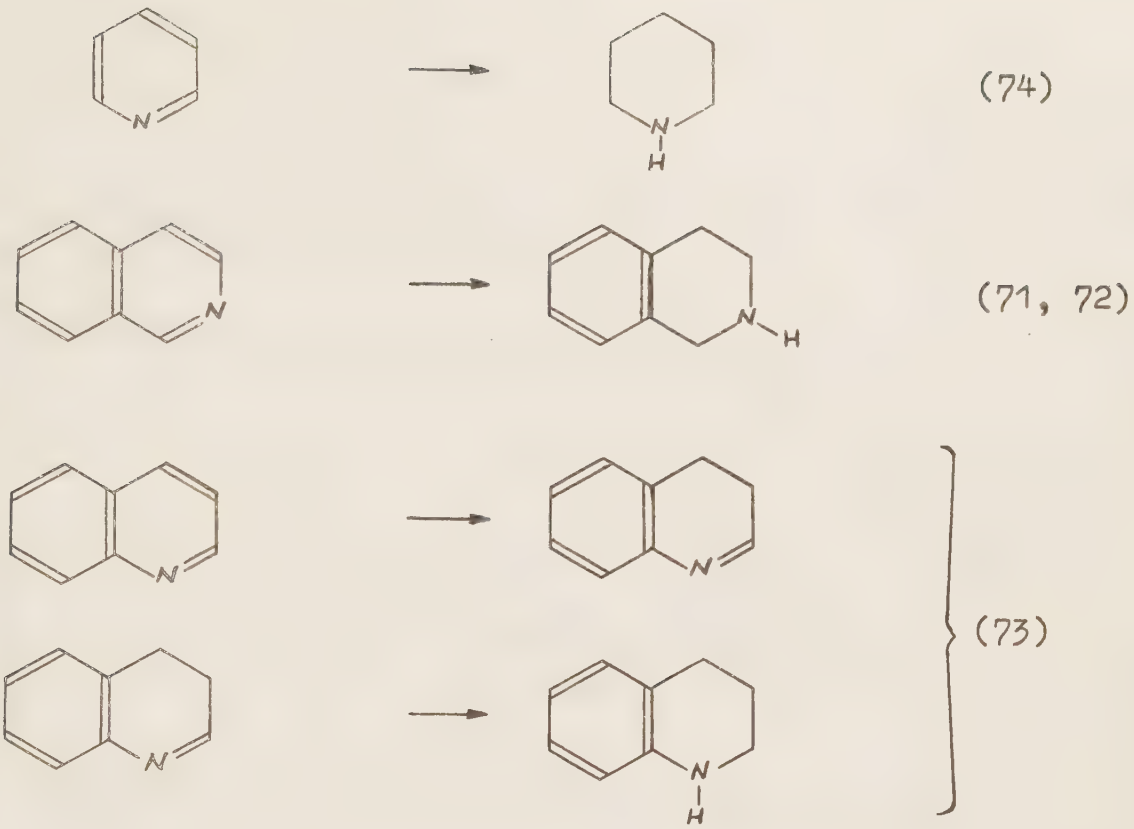
On a vu plus haut (1.3.1.1) que BROOK et CROSSLEY (22) avaient mis en évidence la désulfonation des dérivés sulfonés du naphtalène au cours du dépôt en l'interprétant comme une réaction électrochimique. Ici encore, de fortes variations de potentiel de l'électrode (de -0,8 à -1,6 V/ECS) ne changent rien à la vitesse de réaction de l'acide naphtalène trisulfonique. On peut donc en conclure que la réaction en cause est, ici aussi, une hydrogénation simple.

MATULIS et coll. (22) ont montré que la saccharinate, dans les conditions de dépôt du nickel, se transformait en benzamide et en o-toluène sulfonamide, également par hydrogénation chimique.

Cette réaction semble être la seule, autre qu'une incorporation dans le dépôt, qui affecte les brillanteurs : chaque fois que les produits de réactions ont été identifiés, il s'agissait de corps pouvant être obtenus par hydrogénation du brillanteur de départ (cf. 1.3.1.1 et 1.3.1.2).

On peut également citer :

$$C_6H_5\ SO_2\ NH_2 \longrightarrow C_6H_6 + HSO_2NH_2 \quad (17)$$



4.3. ETUDE PAR LA VOLTAMETRIE CYCLIQUE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES ADJUVANTS SUR LE DEPOT DE NICKEL.

4.3.1. Solutions non tamponnées.

Une étude en voltamétrie cyclique a été effectuée sur des solutions de sulfate de nickel 0,4M, de pH ajusté à 3,7 et contenant du sulfate de sodium comme électrolyte indifférent. Les courbes représentant les variations de Ep et de $Ip/\sqrt{v}$ en fonction de log v sont représentées aux figures 27, 28, 29, 30. (en pointillés : sol. sans adjuvant)

Si les variations du potentiel de pic restent semblables à ce qu'elles étaient en l'absence d'adjuvant, les variations de $Ip/\sqrt{v}$ sont en général profondément modifiées par l'introduction des brillanteurs dans la solution :

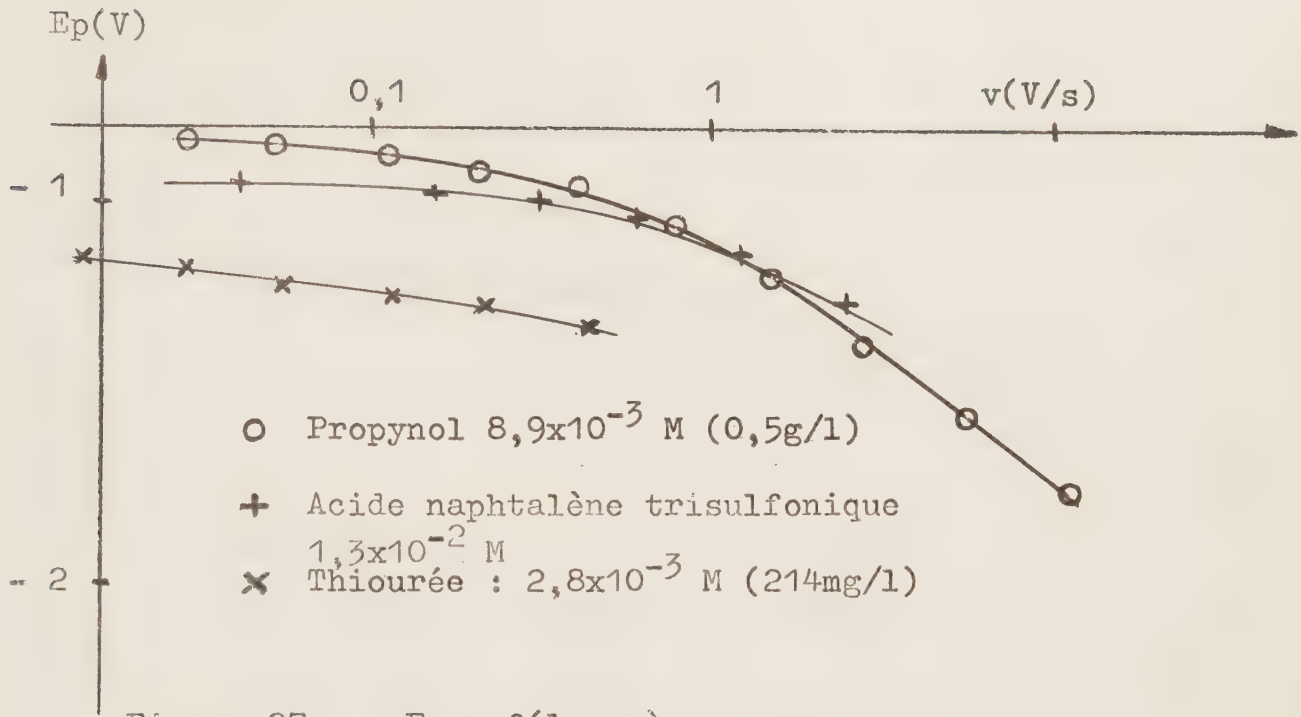


Figure 27 - Ep = f(log v)
Solutions 0,4M en $NiSO_4$ + Na_2SO_4

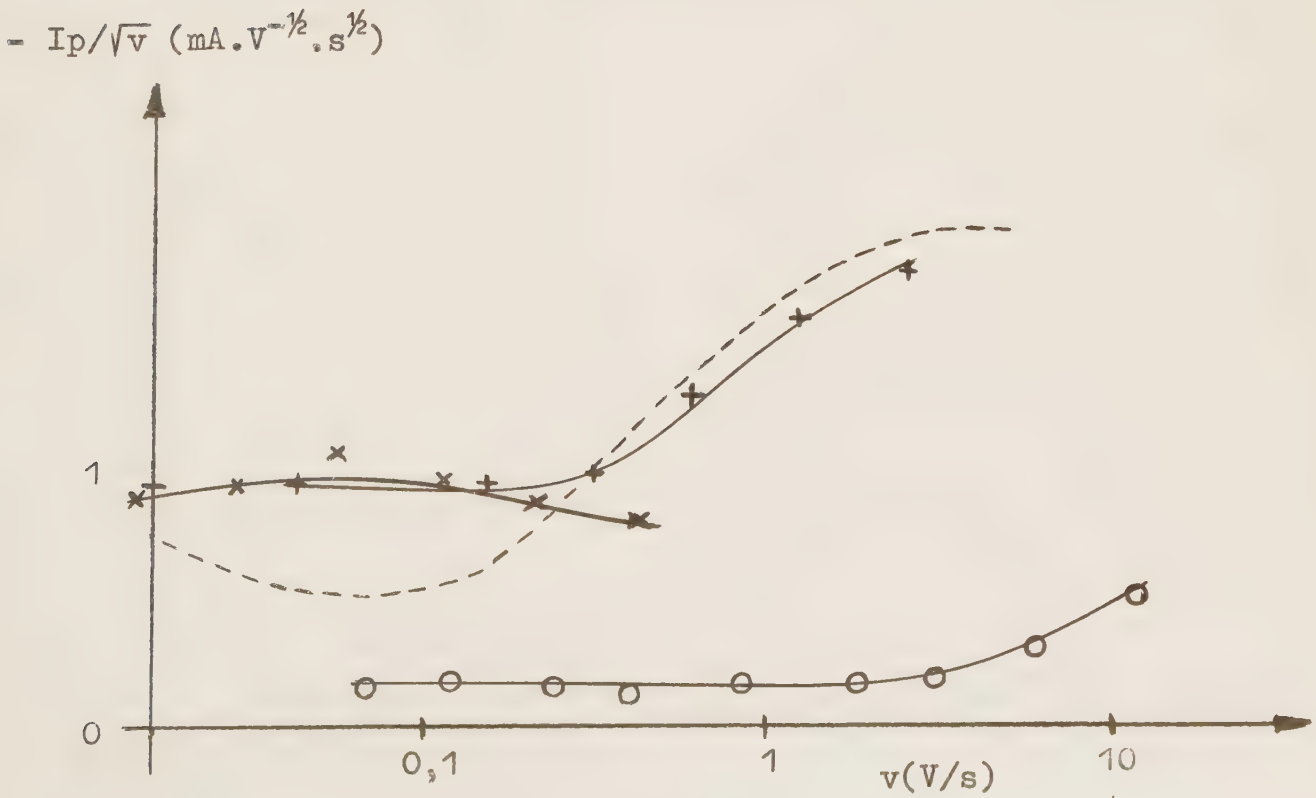


Figure 28 - $Ip/\sqrt{v}$ = f(log v)
Cas de la figure 27

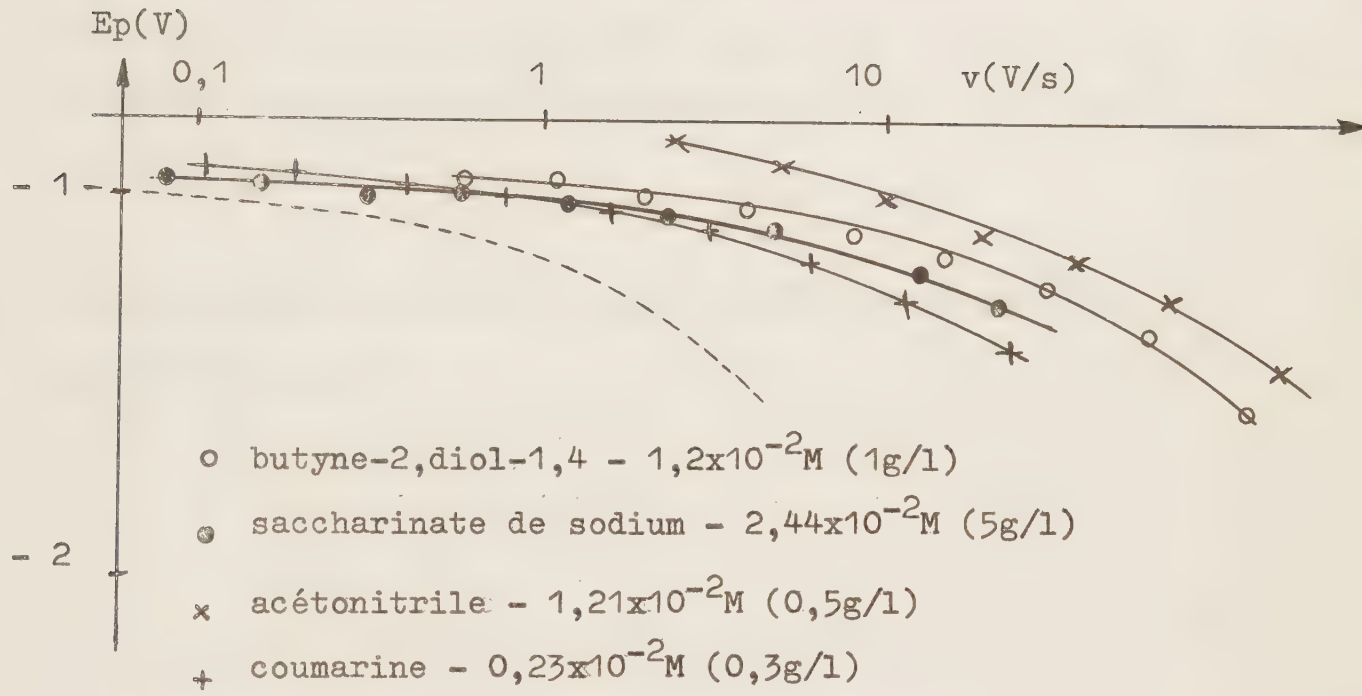


Figure 29 - Ep = f(log v)
Introduction d'adjuvants organiques dans une solution de sulfate de nickel.

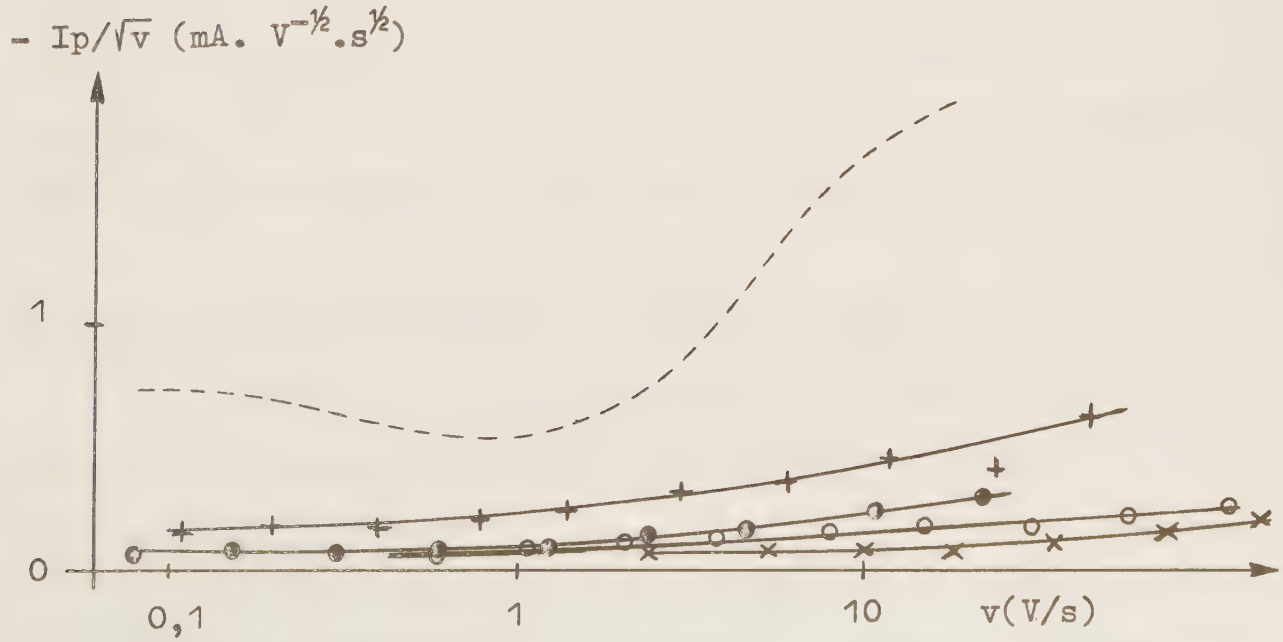


Figure 30 - $Ip/\sqrt{v} = f(\log v)$
Solutions $NiSO_4 + Na_2SO_4$

à vitesse fixe, la valeur de l'intensité de pic est considérablement diminuée par l'introduction de brillanteurs (cet effet est moins intense pour l'acide naphtalène trisulfonique). En présence de certains adjuvants (propynol, saccharinate de sodium, coumarine) et à certaines vitesses, deux pics sont visibles.

4.3.2. Solutions tamponnées par le tampon acide acétique - acétate de sodium.

Les courbes :

$$Ep = f(\log v)$$

$$Ip/\sqrt{v} = f(\log v)$$

sont représentées aux figures 31 et 32.

Contrairement au cas précédent, l'introduction d'adjuvants dans des solutions de sulfate de nickel 0,4M tamponnées ne change en rien l'allure de ces courbes. Ceci rejoint une remarque faite par BROWN (13) : lorsque la solution de dépôt de nickel est trop bien tamponnée, les adjuvants organiques sont sans effet (bien que leur consommation par hydrogénation soit plus importante).

4.3.3. Solutions contenant de l'acide borique.

L'étude des courbes usuelles (cf. fig. 33, 34, 35) permet le classement des produits organiques étudiés en trois catégories :

a) Ceux qui modifient peu l'allure des courbes de la solution ne contenant pas d'additif : c'est le cas de la coumarine et de l'acide naphtalène trisulfonique.

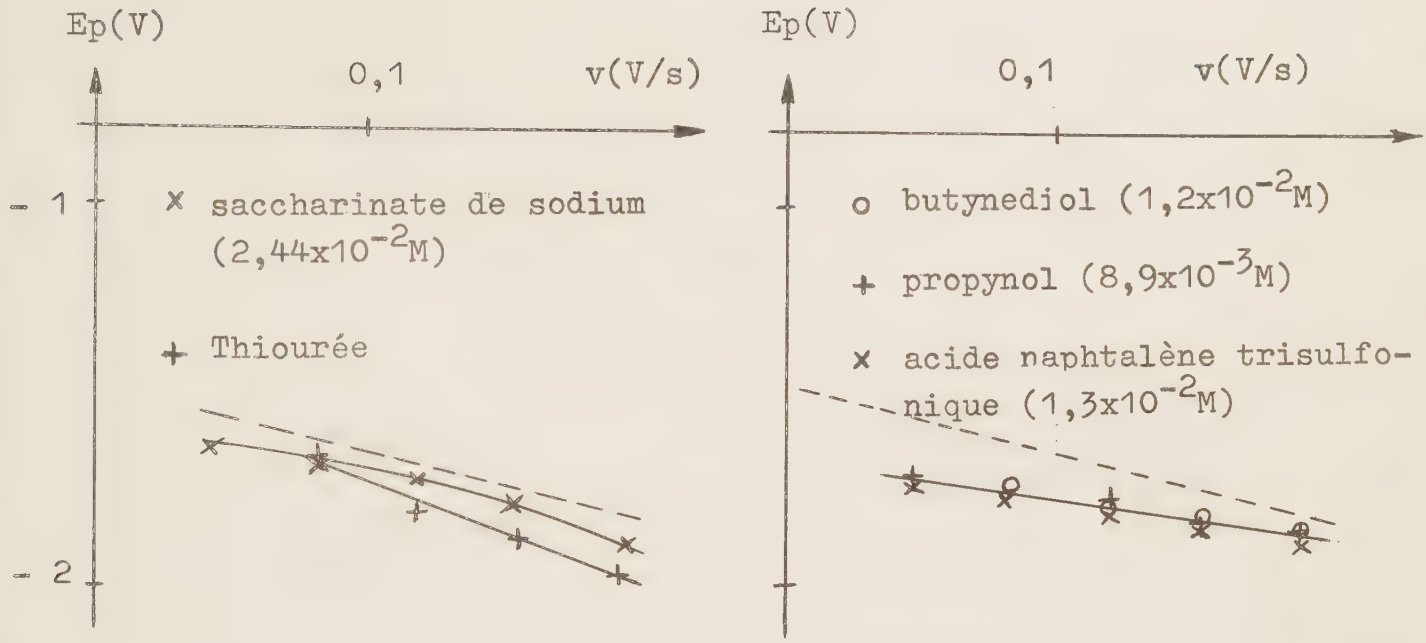
b - Ceux qui semblent rétablir l'intervention d'un mécanisme catalytique simple, en diminuant la valeur de Ip : la saccharine, la thiourée, le butyne-2,diol-1,4.

c - Ceux qui provoquent une très forte décroissance du courant de réduction : propynol, acétonitrile, iodure de N-Ethyle quinaldinium.

Il est très intéressant de remarquer que les composés de la catégorie a sont tous de la classe I (également appelés agents nivelants, car leur présence dans un bain de Watts ne suffit pas à obtenir un dépôt brillant). Ceux de la catégorie c sont de la classe II, et considérés par certains (13, 6) comme trop actifs (les dépôts obtenus avec ces produits sont brillants, mais fragiles) alors que les trois composés de la catégorie b, d'après de nombreux auteurs, permettent l'obtention de dépôts de nickel de bonne qualité, même lorsqu'ils sont utilisés seuls.

On rejoint donc ici les classifications utilisées habituellement pour les brillanteurs.

Le butyne-diol et le propynol, de structures voisines, ne sont pas classés dans la même catégorie. Ceci peut sans doute s'expliquer par le fait que la triple liaison de l'alcool simple est plus disponible, et donc plus réactive que celle du diol, en particulier si la réaction se produit entre l'alcool adsorbé et l'hydrogène actif.



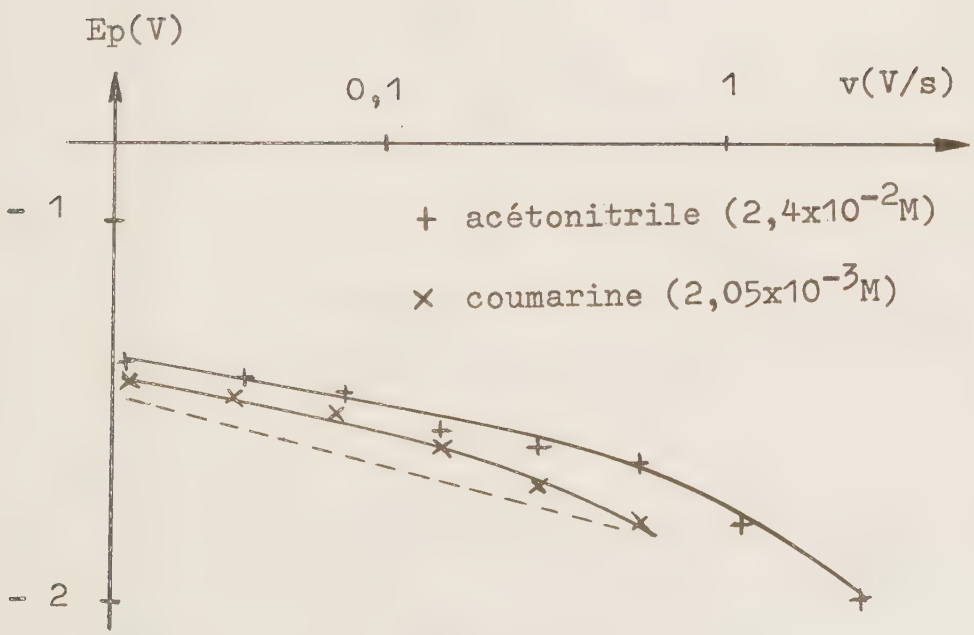


Figure 31 - Variations du potentiel de pic avec la vitesse de balayage. Solutions : $NiSO_4$ 0,4M
Tampon acétique 0,5M (pH = 3,7)

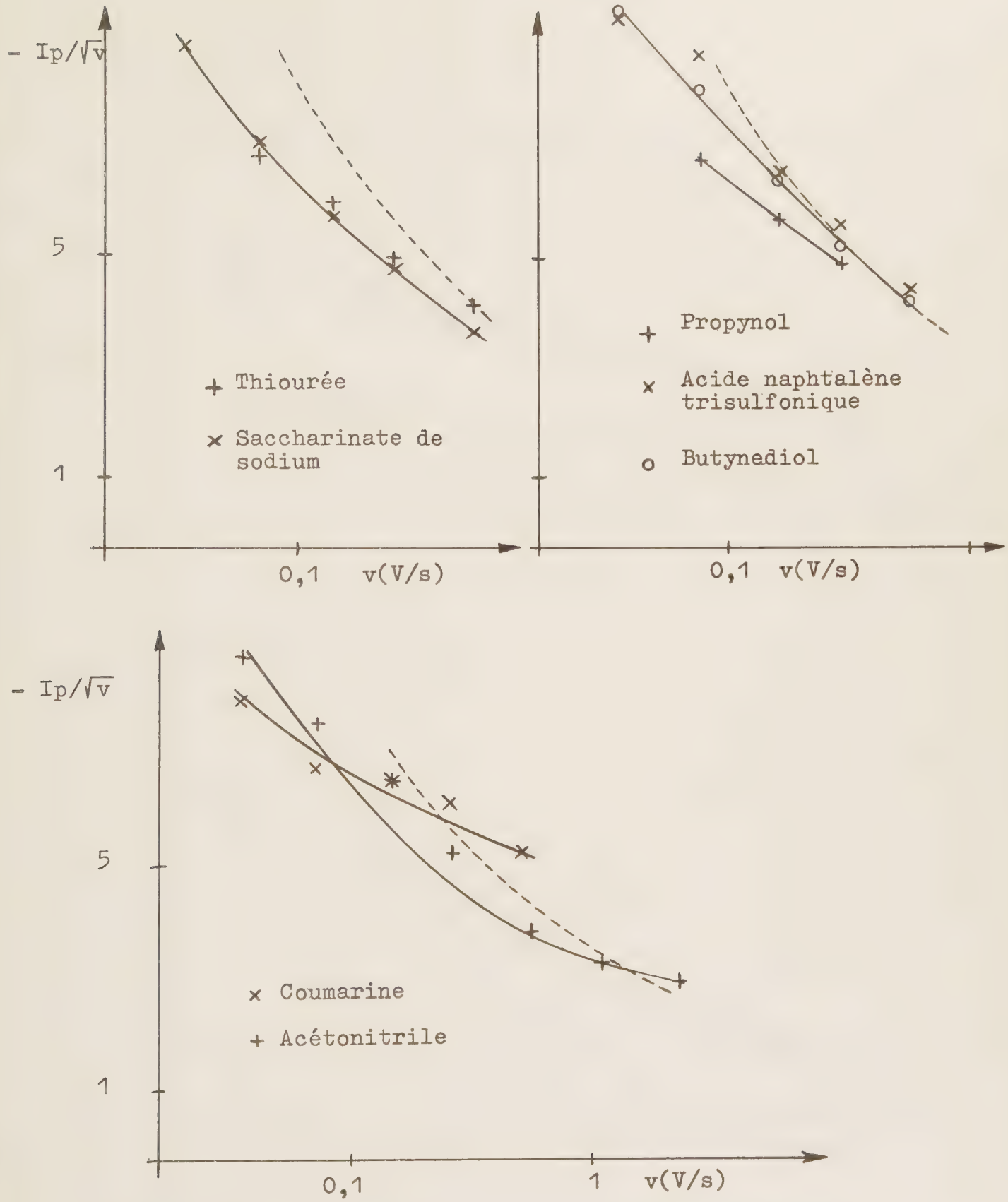
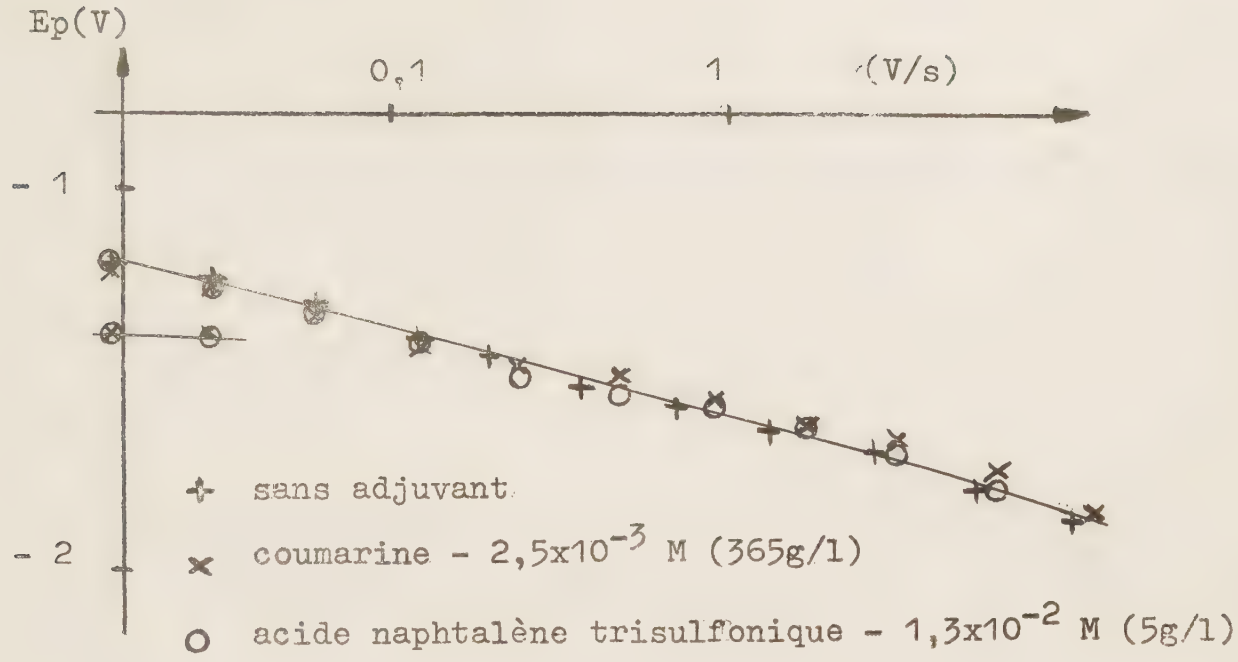


Figure 32 - Variations de $Ip/\sqrt{v}$ en fonction de log v pour des solutions de sulfate de nickel tamponnées. (cas de la figure 31).



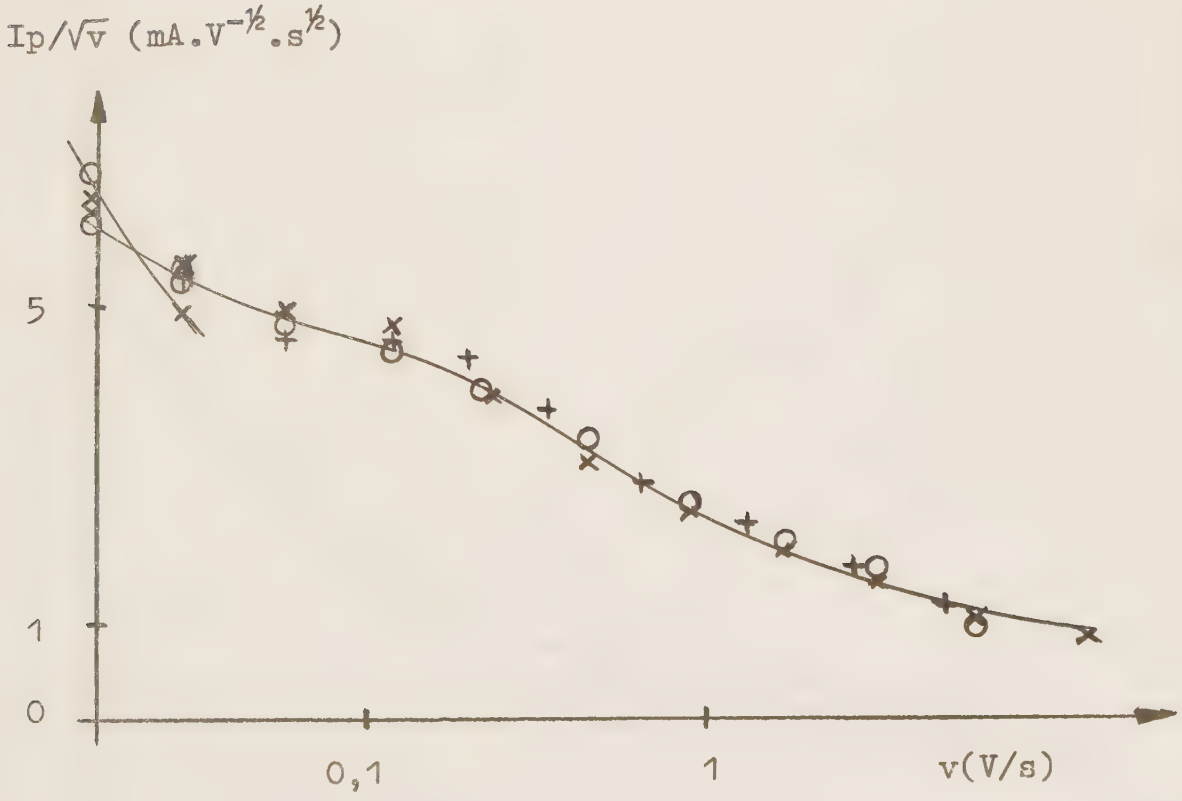
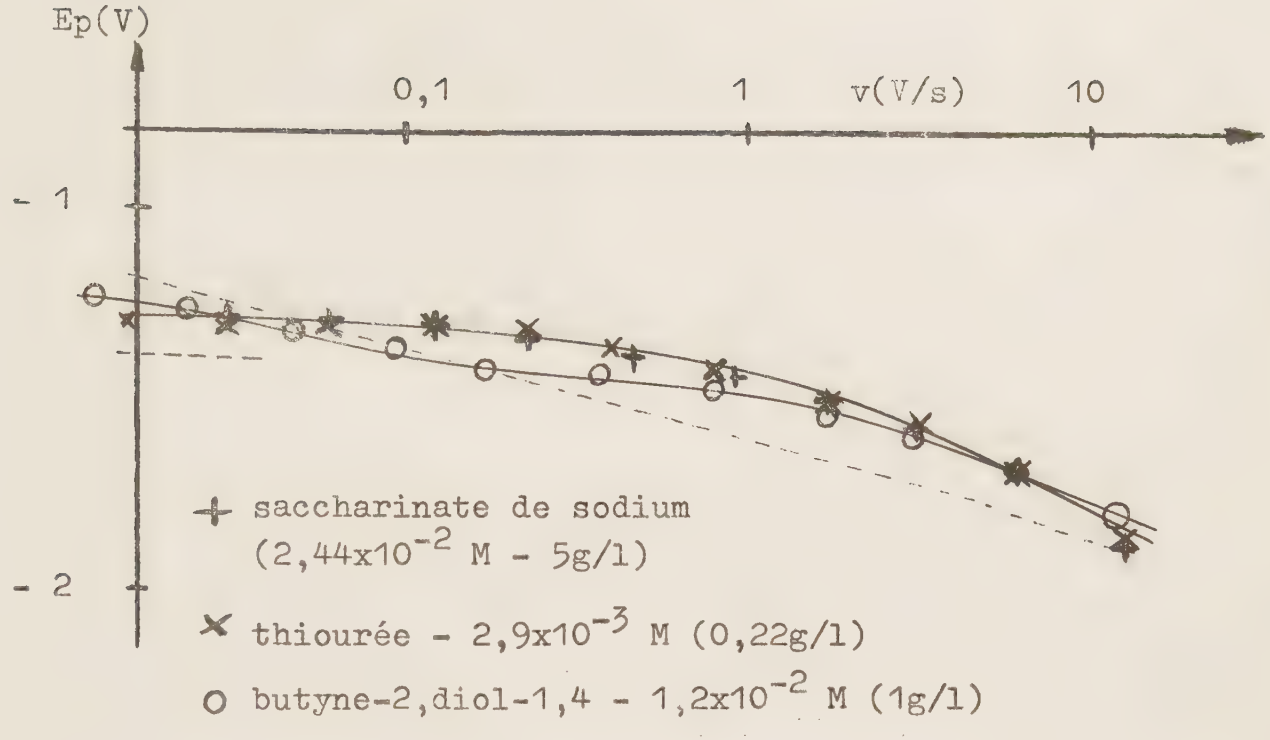


Figure 33 - Introduction de coumarine et d'acide naphtalène trisulfonique dans une solution de sulfate de nickel (0,4M) contenant de l'acide borique (0,5M)



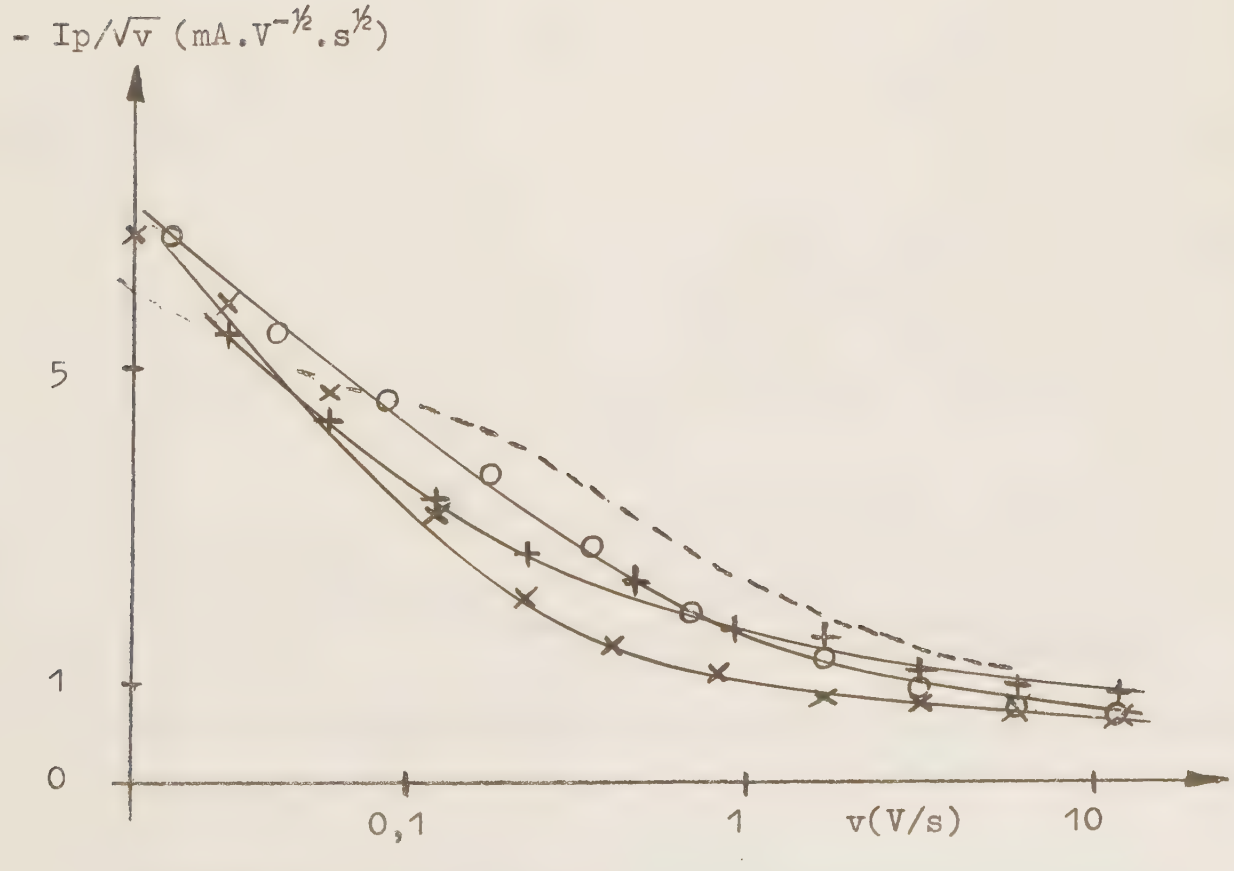
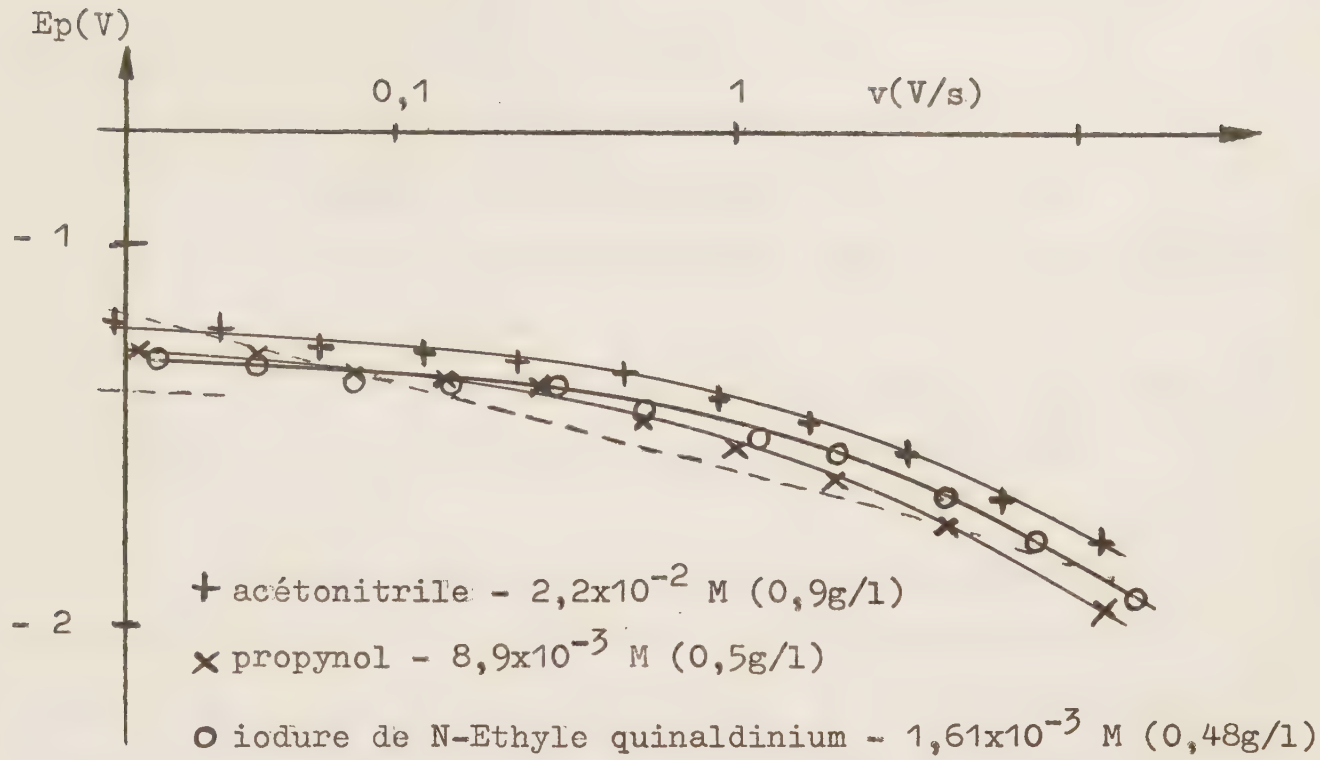


Figure 34 - Introduction de saccharinate de sodium, de thiourée et de butynediol dans une solution de sulfate de nickel (0,4M) contenant de l'acide borique (0,5M



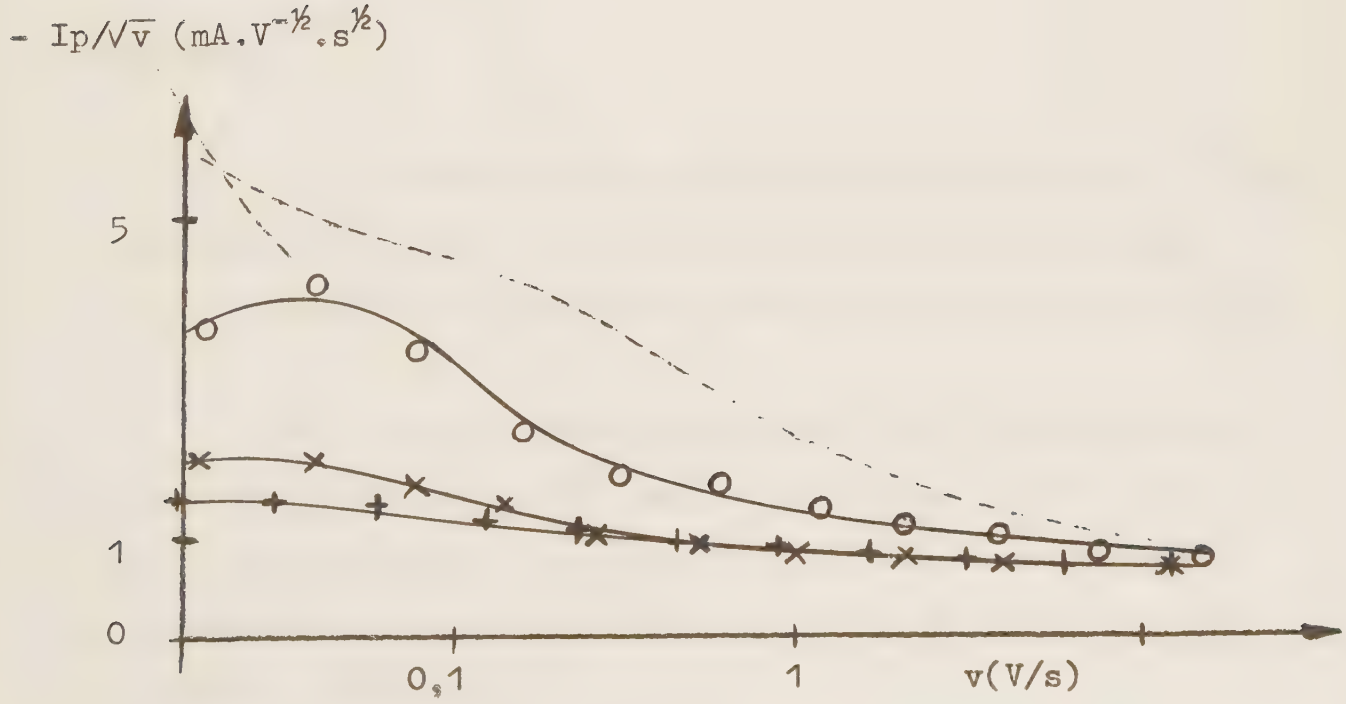


Figure 35 - Introduction de propynol, d'acétonitrile et d'iodure de N-Ethyle quinaldinium dans une solution de sulfate de nickel (0,4M) contenant de l'acide borique (0,5M)

Des essais effectués avec des solutions contenant les combinaisons suivantes de brillanteurs :

- propynol + saccharinate de sodium
- propynol + acide naphtalène trisulfonique
- propynol + saccharinate de sodium + acide naphtalène trisulfonique

montrent les mêmes variations de Ep et $Ip/\sqrt{v}$ avec la vitesse que la solution contenant le propynol seul.

Plus généralement, les solutions contenant des mélanges d'adjuvants ne présentent pas de différences notables, en ce qui concerne les courbes de voltamétrie cyclique, avec des solutions contenant le constituant du mélange dont l'effet est le plus marqué.

CONCLUSION.

La voltamétrie cyclique montre que, du point de vue des mécanismes électrochimiques, les adjuvants organiques utilisés en galvanoplastie du nickel ne sont pas équivalents.

Une autre méthode serait sans doute plus adaptée pour étudier l'action des composés tels que l'acide naphtalène trisulfonique : ils interviennent peut-être après le transfert de charge électrique, au moment de l'édification du réseau cristallin.

En ce qui concerne les deux autres catégories d'adjuvants organiques, il est difficile d'affirmer que la nature de leur action soit différente, car il est possible que ce soit une différence de réactivité qui les distingue. Bien que l'on n'atteigne jamais les effets obtenus avec le propynol en augmentant la concentration de butynediol ou de thiourée, et que ceux des adjuvants de la catégorie c, mêmes à faibles concentrations, ne rejoignent pas tout à fait ceux des éléments de la catégorie b, il est incontestable qu'ils sont tous soumis à la même réaction d'hydrogénation chimique.

V - DISCUSSION

5.1. DEPOT DE NICKEL SEUL, EN MILIEU TAMPONNE.

- le fait que la droite représentant la hauteur de vague en fonction de la concentration ne passe pas par l'origine

- la faible valeur du courant obtenu sur électrode tournante (le sixième de la valeur théorique calculée d'après l'équation de LEVICH) (94)

- la limitation de la croissance du pic de voltamétrie cyclique lorsque la concentration en Ni^{2+} croit

- le fait que ce même pic augmente lorsque la concentration en H^+ de la solution augmente

- la forme des variations de $Ip/\sqrt{v}$

confirment l'hypothèse récemment émise d'une réduction des ions nickeleux par l'hydrogène formé à la cathode.

En utilisant le mode de calcul proposé par NICHOLSON et SHAIN (66), on évalue la valeur de la constante de vitesse de la réaction chimique à $5x10^2$ environ.

5.2. DEPOT DE NICKEL EN MILIEU NON TAMPONNE.

L'expérience prouve que, pour obtenir des dépôts de nickel de bonne qualité, une solution trop bien tamponnée ne convient pas.

Ceci revient à dire que le pH, au voisinage de l'électrode, doit être relativement élevé. SLIZYS (75) a mesuré le pH dans la couche de diffusion, au cours du dépôt de nickel, et a observé que celui-ci atteignait 7,5. L'acide borique peut alors jouer un rôle plus efficace dans la stabilisation de l'acidité de la solution au voisinage de l'électrode (cf. tableau VI p. 42).

Cependant, le pH de précipitation de l'hydroxyde de nickel est dépassé.

Dans le cas du dépôt à partir d'une solution ne contenant aucun tampon, le précipité de $Ni(OH)_2$ est bien présent à l'électrode. Il provoque une décroissance de $Ip/\sqrt{v}$ dans le domaine des faibles vitesses en isolant celle-ci. Il est tout à fait possible qu'une réaction de réduction de $Ni(OH)_2$, voire même de $NiOH^+$ intervienne dans ce cas, les courbes de voltamétrie cyclique présentant plusieurs pics.

En présence d'acide borique, cette précipitation de $Ni(OH)_2$ n'intervient pas : ceci s'explique aisément si l'on admet l'association des ions nickel avec une espèce dérivée de l'acide borique. Il y aurait compétition entre les ions Ni^{2+} qui réagissent en milieu acide, et le produit d'association nickel-borate, ce qui provoque l'apparition de deux pics en voltamétrie cyclique dans certaines conditions.

Les variations de Ep et $Ip/\sqrt{v}$ semblent montrer que le même mécanisme réactionnel est en jeu, plus ou

moins perturbé, sans doute par le fait que deux espèces sont présentes en solution, et peut-être également par un début de précipitation de $Ni(OH)_2$ (inflexion de la courbe dans le domaine des faibles vitesses).

5.3. INFLUENCE DES ADJUVANTS ORGANIQUES USUELS.

Les "brillanteurs" organiques sont tous soumis à la même réaction d'hydrogénation chimique par l'hydrogène adsorbé à la cathode. Cette réaction est rapide pour certaines espèces, lente pour d'autres. Les produits qui s'hydrogènent le plus rapidement au cours du dépôt de nickel sont ceux qui influent le plus sur le mécanisme électrochimique.

Ceci amène à penser que l'hydrogénation, qui n'est qu'une réaction secondaire pour des produits tels que l'acide naphtalène trisulfonique, est fondamentale dans le mécanisme d'action des autres brillanteurs : en consommant une quantité importante de l'hydrogène adsorbé à la cathode, ces produits bloquent la réduction chimique des ions formant le dépôt, ce qui peut avoir des répercussions sur la manière dont s'établit le réseau cristallin. La première confirmation de cette hypothèse devrait être une augmentation du pH de la solution dans la double-couche : il n'a malheureusement pas été possible de trouver dans la littérature de données concernant le pH, au voisinage de l'électrode, de solutions de nickelage contenant des brillanteurs.

En milieu fortement acide ou tamponné, le pH de la double-couche ne pouvant pas atteindre de valeur suffisamment élevée, la quantité d'hydrogène actif formé est certainement trop importante pour que la fraction consommée par les brillanteurs puisse intervenir de façon importante.

CONCLUSION.

Cette étude montre que les brillanteurs habituellement classés dans la seconde catégorie provoquent un blocage de la réduction de l'espèce fournissant le dépôt de nickel par l'hydrogène adsorbé à la cathode.

En développant, à partir de calculs déjà publiés, en particulier par NICHOLSON, SHAIN et leurs collaborateurs, des solutions aux équations de transfert s'appliquant plus précisément au cas de l'étude effectuée, la nature des intermédiaires mis en jeu dans cette réaction pourra sans doute être précisée.

ANNEXE I

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES CONCERNANT QUELQUES ADJUVANTS ORGANIQUES DES BAINS DE DEPOT ELECTROLYTIQUE DE NICKEL.

1 - ANILINE (et dérivés)

- Influence sur la qualité des dépôts : 114, 115
- Influence sur les courbes intensité-potentiel : 33

2 - ACIDES BENZENE-SULFONIQUES (mono-et disulfonique)

- Influence sur la qualité des dépôts : 114
- Etude cristallographique : 109
- Courbes intensité-potentiel : 49
- Consommation : 110
- Principal produit de réaction : benzène

3 - BUTYNE-2,DIOL-1,4

$$HOH_2C-C\equiv C-CH_2OH$$

- Dosage : 98
- Propriétés conférées aux dépôts de nickel
  - générales : 87, 89, 107
  - nivellement, brillant : 33, 34, 49, 55, 61
  - tenue à la corrosion : 89
  - structure cristalline : 55, 109

- Etudes électrochimiques
  - courbes intensité-potentiel : 33, 36, 44, 49, 55,112
  - capacité de double-couche : 55, 96, 102
- Réactions
  - études générales : 17, 62, 99
  - vitesse de consommation au cours du dépôt : 24, 101
  - inclusion de carbone dans le dépôt : 30
- Divers
  - influence sur la corrosion de l'anode : 78
  - influence sur la décomposition de la saccharine : 22, 88

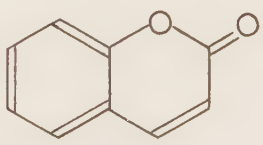
Principaux produits de réaction : butène diol, butane diol

4 - BUTENE-2,DIOL-1,4

$HOH_2C-CH=CH-CH_2OH$

- Influence sur la qualité du dépôt : 61
- Vitesse de consommation au cours du dépôt : 24, 30

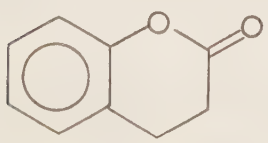
5 - COUMARINE



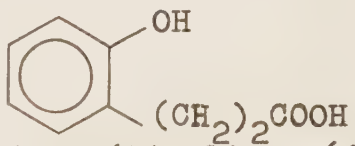
- Dosage : 38
- Propriétés conférées au dépôt
  - générales : 13, 86
  - nivellement et brillant : 23, 34, 54, 61, 79, 82, 84

- Etudes électrochimiques
  - courbes intensité-potentiel : 44, 47, 91, 104
  - capacité de double-couche : 55, 96, 102
- Réactions
  - études générales : 17, 18, 19, 24, 35, 62, 105
  - vitesse de consommation : 18, 35, 106
- Divers
  - moment dipolaire : 33

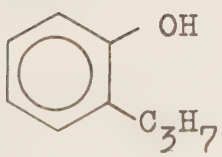
Principaux produits de réaction :



dihydrocoumarine



acide mélitolique (19)



(62)

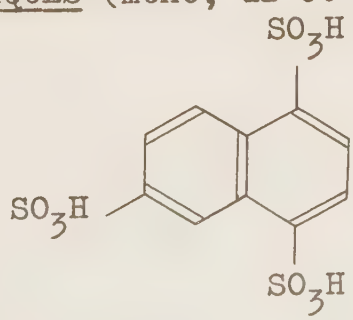
o-hydroxypropyle benzène

6 - <u>ALDEHYDE FORMIQUE</u>

HCHO

- Etudes générales : 82, 62

7 - <u>ACIDES NAPHTALENE SULFONIQUES</u> (mono, di et trisulfoniques)



- Propriétés conférées aux dépôts
  - étude générale : 114
  - brillant : 61
  - propriétés mécaniques : 107
- Etude des courbes intensité-potentiel : 49, 92
- Réactions chimiques au cours du dépôt : 17, 20, 43, 100

Principal produit de réaction : naphtalène (par désulfonations successives)

8 - ACETONITRILE (et autres nitriles)

CH_3CN

- Etudes générales : 82, 76
- Courbes intensité-potentiel : 33, 91
- Incorporation de carbone dans le dépôt : 30, 63
- Influence sur la consommation de saccharine : 22, 88

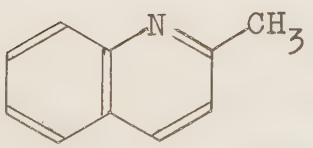
9 - PROPYNE-2,OL-1 (alcool propargylique)

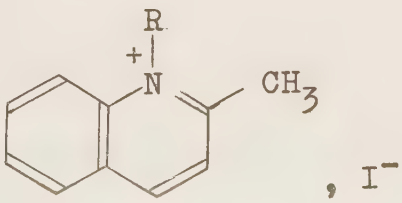
$CH{\equiv}C\text{-}CH_2OH$

- Propriétés conférées aux dépôts : 13, 61
- Etude des courbes intensité-potentiel : 49
- Réactions : 17, 55, 62

Principaux produits de réaction : propènol, propanol

10 - QUINALDINE (et ses sels quaternaires)



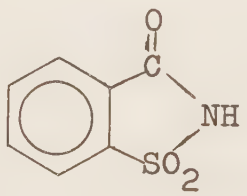


(R = Me ou Et en général)

- Propriétés conférées aux dépôts
  - étude générale : 114
  - nivellement : 80
  - étude cristallographique : 108
- Etude des courbes intensité-potentiel : 91
- Réactions : 73
  - consommation : 81, 110
  - incorporation de carbone dans le dépôt : 30, 63

Principaux produits de réaction : les dérivés tétrahydrogénés sur l'hétérocycle.

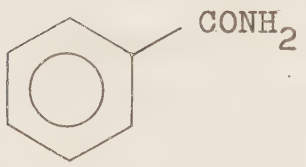
12 - SACCHARINE (sulfimide orthobenzoïque ou son sel de sodium)



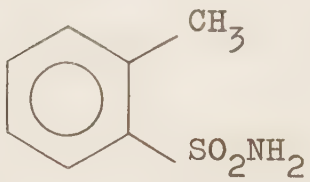
- Dosage : 38, 76
- Propriétés conférées aux dépôts
  - générales : 13, 82, 87, 114
  - brillant, nivellement : 34, 54, 61, 79
  - résistance à la corrosion : 89
  - étude cristallographique : 58, 107
- Etudes électrochimiques
  - courbes intensité-potentiel : 33, 49, 91
  - capacité de double-couche : 55, 60
- Réactions
  - études générales : 22, 24, 77, 88, 97, 99
  - incorporation de soufre et carbone dans le dépôt : 29, 30, 63

Principaux produits de réaction :

benzamide



o-toluène sulfonamide

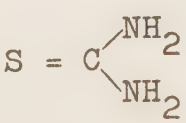


13 - p. TOLUENE SULFONAMIDE

- Dosage : 38
- Propriétés conférées aux dépôts : 61, 82, 86
- Etude de la capacité de double-couche : 55
- Réactions :
  - études générales : 17, 77, 103
  - consommation : 25
  - inclusion de soufre dans le dépôt : 29, 30, 52

Principal produit de réaction : toluène

14 - THIOUREE



- Propriétés conférées aux dépôts
  - études générales : 82, 90, 114
  - brillant, nivellement : 48, 54, 61
  - étude cristallographique : 83
- Etudes électrochimiques
  - courbes intensité-potentiel : 13, 24, 42, 93, 111
  - capacité de double-couche : 55, 60

- Réactions
  - études générales : 13, 24, 42, 93, 111
  - consommation : 21, 26, 28 (sauf Cu), 78
  - incorporation de carbone et de soufre dans le dépôt : 27, 29, 30, 45

  Principaux produits de réaction : NiS, CH_4, NH_3

ANNEXE II

UTILISATION DE LA VOLTAMETRIE A BALAYAGE LINEAIRE DE POTENTIEL DANS L'ETUDE DE REACTIONS ELECTROCHIMIQUES IRREVERSIBLES

I - GENERALITES SUR LA VOLTAMETRIE CYCLIQUE (a)

1.1. Principe de la méthode

Alors que le tracé de courbes intensité-potentiel sur électrodes solides se fait en présence de conditions d'agitation connues (vitesse de rotation de l'électrode) mais avec une surface d'électrode mal définie (non renouvelée au cours du tracé), la voltamétrie cyclique utilise une électrode immobile (b), et dans une certaine mesure permet une meilleure connaissance de la nature de la surface de l'électrode. Les équations de transfert de charges intervenant suivant certaines conditions ont été développées (66, 67, 68, 69, 70). L'intérêt de la méthode réside essentiellement dans le fait qu'elle peut permettre de trancher entre plusieurs schémas réactionnels et d'évaluer la valeur de certains paramètres cinétiques.

Nous ne nous intéressons ici qu'aux cas de réactions irréversibles, et à la méthode à balayage unique.

(a) Le terme voltamétrie (également orthographié voltammétrie) tend de plus en plus à se substituer à voltampérométrie, qui était pourtant plus adapté.

(b) Dans certains cas, et à des fins d'observations qualitatives, il est utile d'effectuer des mesures avec une électrode tournante (attribution de pics).

1.2. Corrélations utilisables.

1.2.1 - Cas d'une réaction irréversible simple.

$$Ox + ne^- \xrightarrow{k} Red$$

NICHOLSON et SHAIN (66) démontrent que, dans ce cas, pour toute multiplication de la vitesse de balayage par dix, on doit observer un déplacement du potentiel de pic de $30/\alpha n$ millivolts, vers les potentiels négatifs.

Eo étant le potentiel standard du système considéré, Ep étant le potentiel de pic, Ip la densité du courant correspondant au sommet du pic, k_s étant défini par :

$$k = k_s \exp((-\alpha nF/RT)\ (E-Eo)),$$

la courbe obtenue en portant Ip en fonction de E-Eo doit être une droite de pente $\alpha nF/RT$ et d'ordonnée à l'origine k_s.

On peut aussi tenir compte du fait que la densité de courant, au pied du pic, est indépendante de la vitesse de balayage et est représentée par l'équation :

$$i = nF\alpha\ \ Cok_s \exp((-\alpha nF/RT)\ (E-Ei)),$$

où Co est la concentration d'espèce active au sein de la solution, E le potentiel d'électrode et Ei le potentiel de départ de balayage.

NICHOLSON et SHAIN proposent des tables de valeurs numériques et une méthode permettant de retrouver, par le calcul, la forme du pic dans certaines hypothèses (66).

1.2.2 - Cas d'une réaction chimique précédant un transfert de charge irréversible :

$$Z \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} Ox$$

$$Ox + ne \xrightarrow{k} Red$$

soient : $l = k_f + k_b$

$b = nFv/RT$

(v étant la vitesse de balayage, et K la constante d'équilibre de la réaction chimique).

Si l/b est petit, on est ramené au cas précédent, et l'expression du courant est identique, à un facteur multiplicatif K/(1 + K) près. Tout se passe en effet comme si la seule réaction :

$$Ox + ne \xrightarrow{k} Red$$

se produisait, avec une concentration constante d'espèce Ox (concentration à l'équilibre). Dans ce cas, des corrélations similaires à celles du paragraphe 1.2.1 peuvent être effectuées.

Si l/b est grand, trois cas sont à considérer :

- Si $\sqrt{b}/K\sqrt{l}$ est petit ($\ll 1$), on observe effectivement un pic, dont l'équation est donnée par NICHOLSON et SHAIN (66, p. 716).

- Si $\sqrt{b}/K\sqrt{1}$ est grand (>3) on n'observe plus un pic, mais une vague, dont la hauteur est directement proportionnelle à $\sqrt{K(k_f + k_b)}$.

- Dans le cas où la quantité $\sqrt{b}/K\sqrt{1}$ est intermédiaire, une méthode de calcul point par point de la courbe obtenue est proposée par les auteurs pré-cités.

1.2.3 - Réaction catalytique avec transfert de charge irréversible.

$$Ox + ne \xrightarrow{k} Red$$

$$Red + Z \xrightarrow{k_f} Ox$$

Deux cas limites peuvent être considérés :

- Si k_f/b est petit, on est ramené au cas d'une réaction irréversible simple (la réaction chimique n'est pas assez rapide pour influer notablement sur la concentration de l'espèce Ox au voisinage de l'électrode).

- Si k_f/b est grand, le courant est directement proportionnel à $\sqrt{k_f}$, et indépendant de b, c'est-à-dire de la vitesse de balayage.

1.2.4 - Conclusion.

Dans tous les cas, le tracé de la courbe

$Ep = f(\log v)$ est un élément utile.

Le tracé de

$Ip/\sqrt{v} = f(\log v)$ peut permettre de trancher entre divers mécanismes (cf. fig. A.1).

Le tracé de log Ip en fonction de Ep permettra éventuellement (cas 1.2.1) de confirmer une hypothèse dans le cas d'un mécanisme irréversible simple.

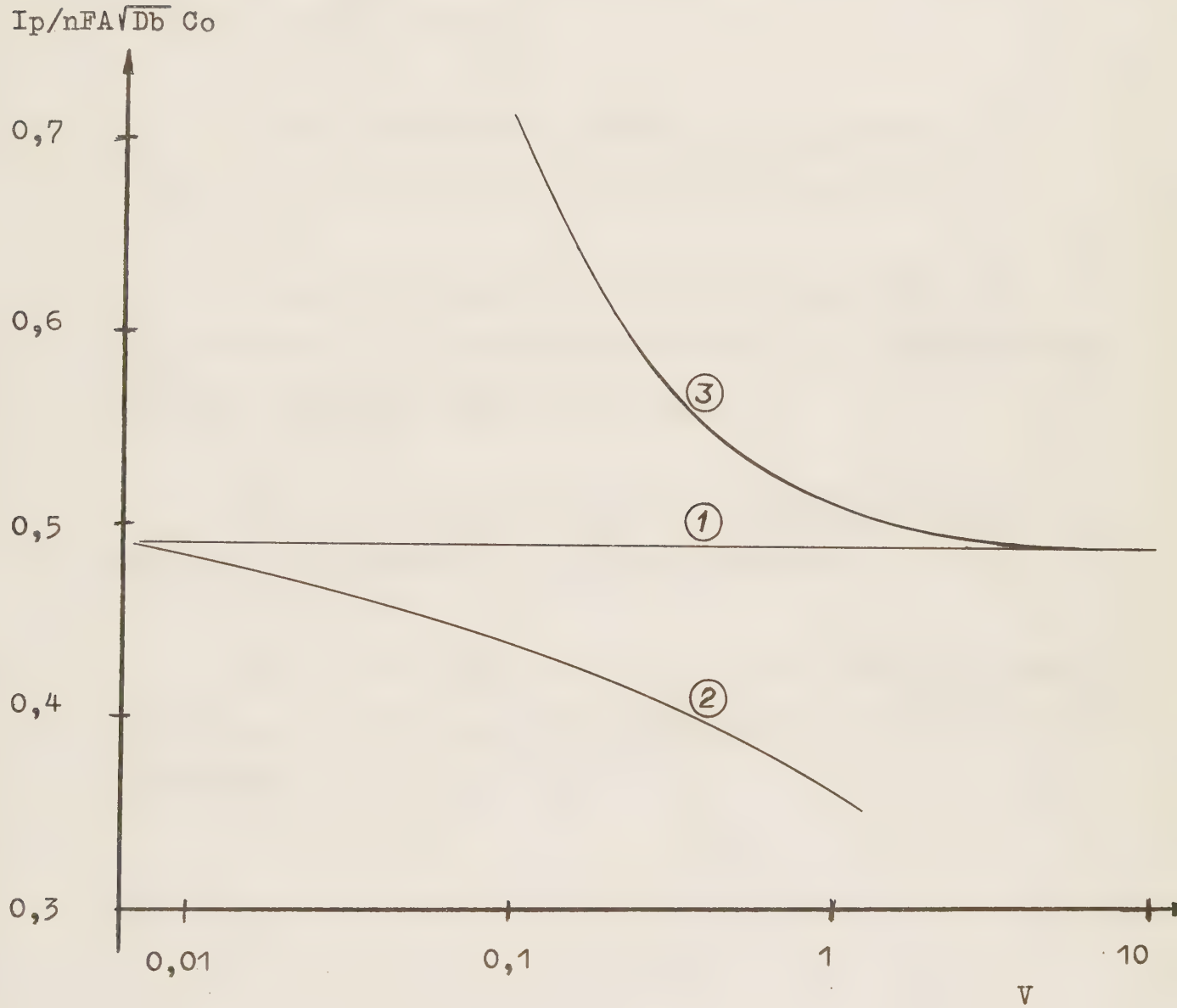


Figure AII.1

Variations de $Ip/\sqrt{v}$ pour les trois mécanismes répertoriés plus haut :

1 - transfert irréversible simple

2 - transfert précédé par une réaction chimique

3 - réaction catalytique avec transfert irréversible

II - APPLICATION DE CETTE TECHNIQUE A L'ETUDE DU DEPOT D'UN METAL.

Après avoir vérifié sur quelques essais préliminaires que la méthode est susceptible de donner des résultats exploitables (existence de pics mesurables, reproductibilité...), on étudie successivement :

- les variations de hauteur et de potentiel de pic en fonction de la quantité de sel métallique introduit.

- les variations de hauteur et de potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage, et, éventuellement de divers paramètres (pH, température...).

Les résultats obtenus peuvent permettre ensuite d'effectuer les corrélations citées plus haut.

Les courbes obtenues dans le cas du dépôt de nickel, dans diverses conditions, sont représentées aux figures AII.2 et suivantes.

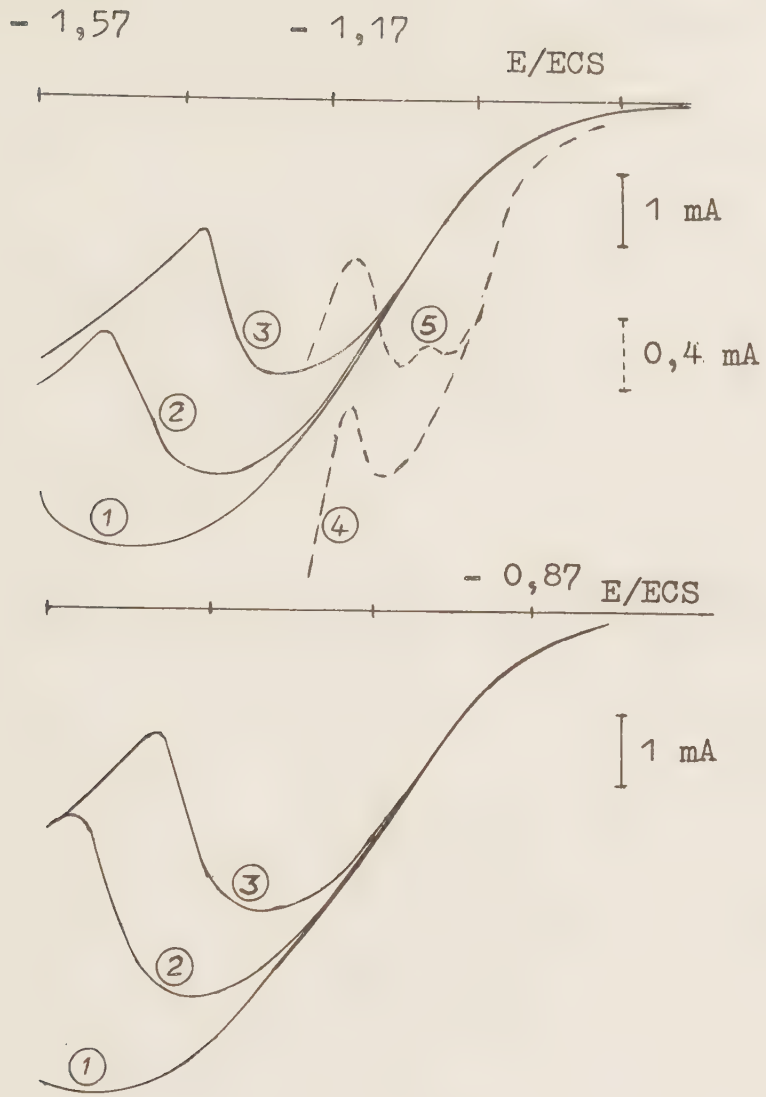


Fig. AII.2

$NiSO_4$ 0,4M
+ Na_2SO_4 qsp I = 1
pH = 6,1

1 : 12 V/s
2 : 6 -
3 : 3 -
4 : 2 -
5 : 0,8 -

Fig. AII.3

$NiSO_4$ 0,4M
+ Na_2SO_4
pH = 4,2

1 : 11,5 V/s
2 : 5,75 -
3 : 2,87 -

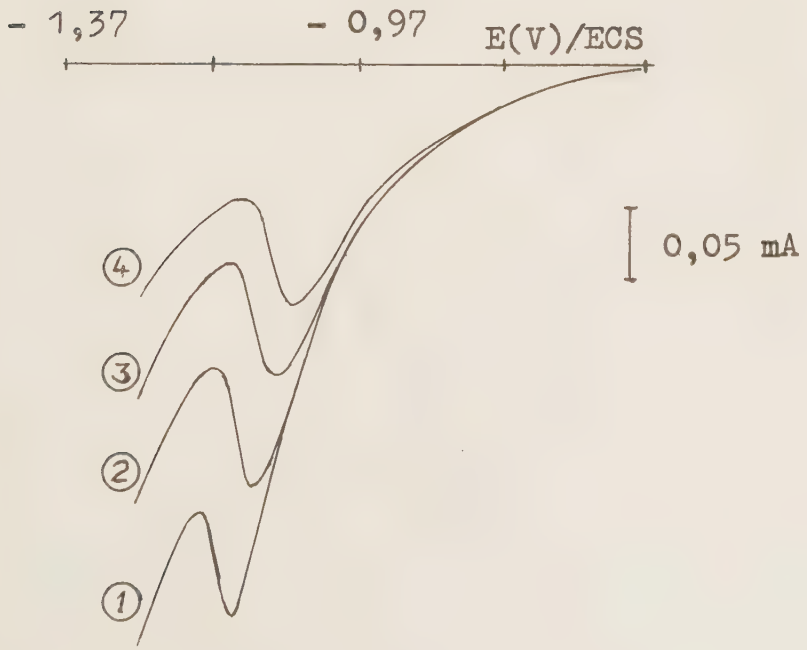


Fig. AII.4

$NiSO_4$ 0,4M
+ Na_2SO_4
pH = 2,2

1 : 0,01 V/s
2 : 0,02 -
3 : 0,04 -
4 : 0,08 -

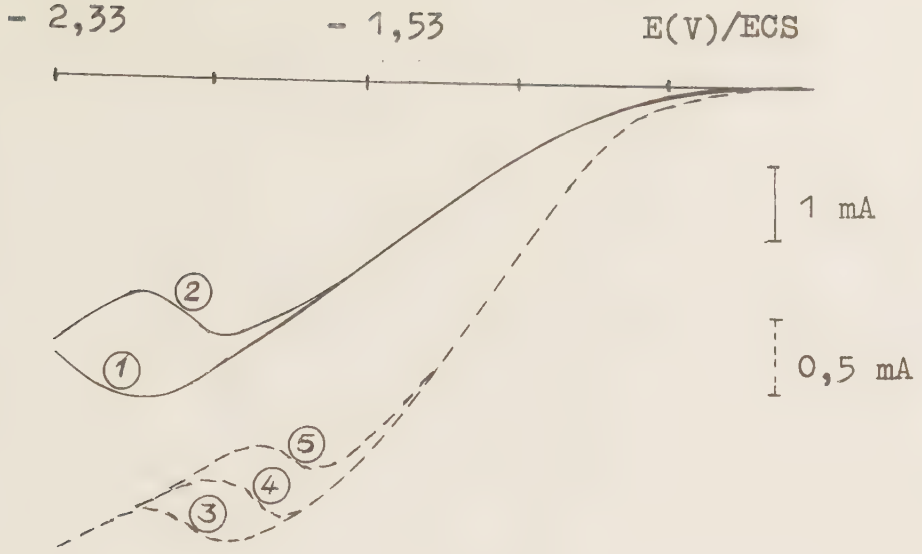


Fig - AII.5

Sol. $NiSO_4$ 0,5M
tampon acétique M
pH = 2,7

1 : 4 V/s
2 : 2 -
3 : 1 -
4 : 0,5 V/s
5 : 0,25 V/s

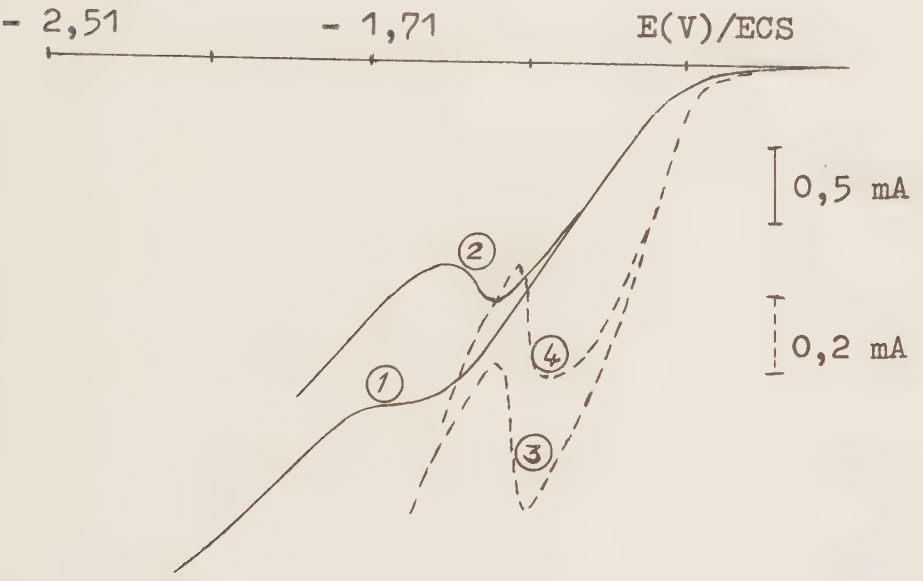


Fig - AII.6

Sol. $NiSO_4$ 0,5M
tampon acétique
pH = 4,45

1 : 1 V/s
2 : 0,25 -
3 : 0,07 -
4 : 0,02 -

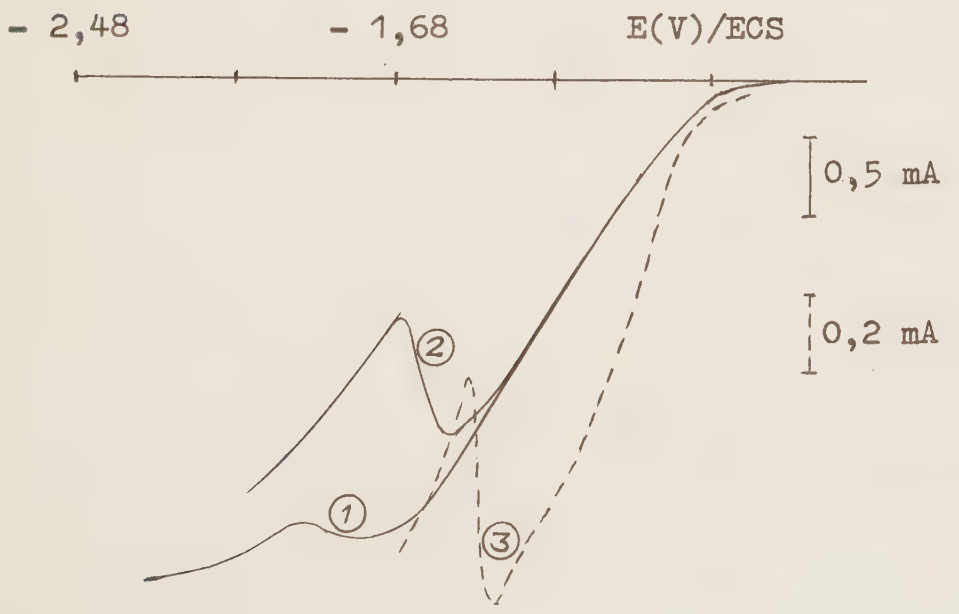


Fig : AII.7

Sol. $NiSO_4$ 0,5M
tampon acétique M
H_3BO_3 0,5M
pH = 4,45

1 : 4,2 V/s
2 : 1,05 -
3 : 0,25 -

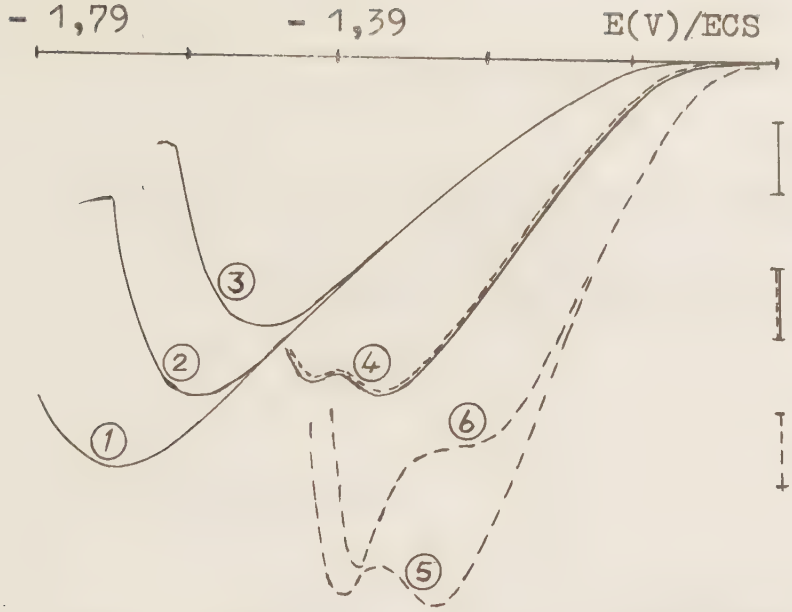


Figure AII.8

Solution :
$NiSO_4$ 0,4M
H_3BO_3 0,5M

1 : 5,35 V/s
2 : 1,45 -
3 : 0,4 -
4 : 0,11 -
5 : 0,026 -
6 : 0,008 -

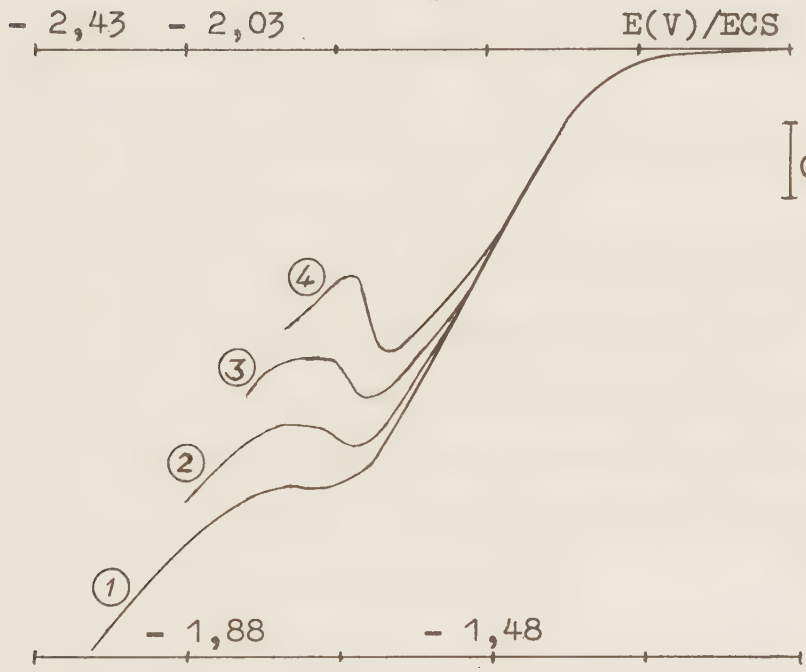


Figure AII.9

Solution :
$NiSO_4$ 0,4M
tampon acétique 0,
pH = 3,7
Saccharinate de sodium 5g/l

1 : 0,55 V/s
2 : 0,275 -
3 : 0,15 -
4 : 0,075 -

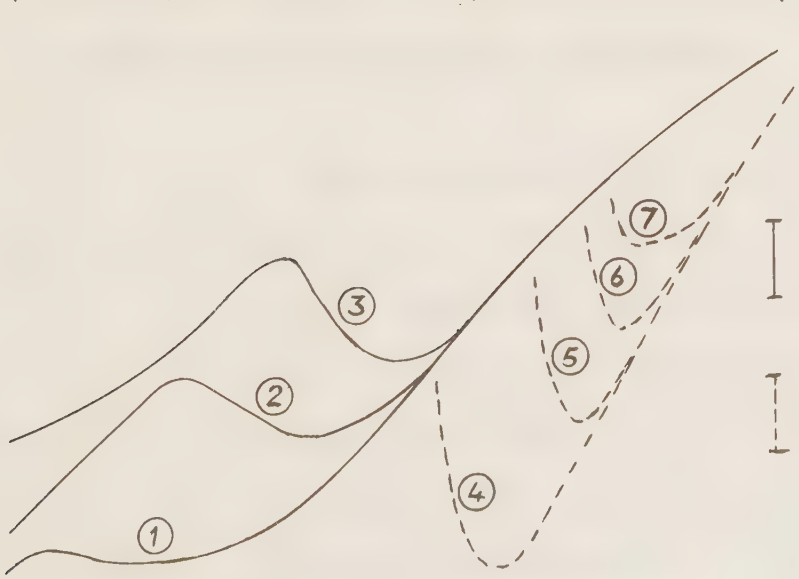


Figure AII.10

Solution :
$NiSO_4$ 0,4M
H_3BO_3 0,5M
pH = 3,7
Saccharinate de sodium 5g/l

1 : 12 V/s
2 : 6 -
3 : 3 -
4 : 0,9 -
5 : 0,225-
6 : 0,6 -
7 : 0,016-

ANNEXE III

DOSAGE DU PROPYNOL ET DE SES PRINCIPAUX PRODUITS DE REACTION DANS DES BAINS DE DEPOT DE NICKEL.

1 - MODE OPERATOIRE

- Prélever dix centimètres cubes de la solution à doser.
- Ajuster son pH à 5 au moyen d'acide sulfurique concentré.
- Agiter violemment en présence de 10 cm^3 d'acétate d'éthyle rigoureusement pur.
- Laisser décanter une demi-heure.
- Prélever une partie de la phase organique.
- Analyser ce prélèvement par chromatographie en phase gazeuse.

2 - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un chromatographe Varian Aerograph modèle 711 :

- colonne analytique 20 % carbowax 20M, W.A.W. 60x80 - 10 pieds x 1/4 de pouce (3 m x 0,6 cm)
- gaz vecteur : Helium U
  pression à l'injecteur : 22,5 p.s.i (1,53 bar)
  pression au détecteur : 17,5 p.s.i (1,20 bar)
- programme de température :
  de 100 à 220 C (6C/mn)

- détecteur :

H2 : 30 cm^3/mn

Air : p = 0,5 bar - débit 300 cm^3/mn

Sensibilité 1 ou 2

Vitesse de défilement du papier : 10 pouces par heure (4,25 mm/mn).

Les temps de rétention observés dans ces conditions sont indiqués à la figure AIII- 1 (volume de l'injection : 10µ l)

L'extraction à l'acétate d'éthyle n'étant pas totale, il est nécessaire de procéder au tracé de la courbe d'étalonnage pour les trois produits à partir de solutions aqueuses de concentrations connues.

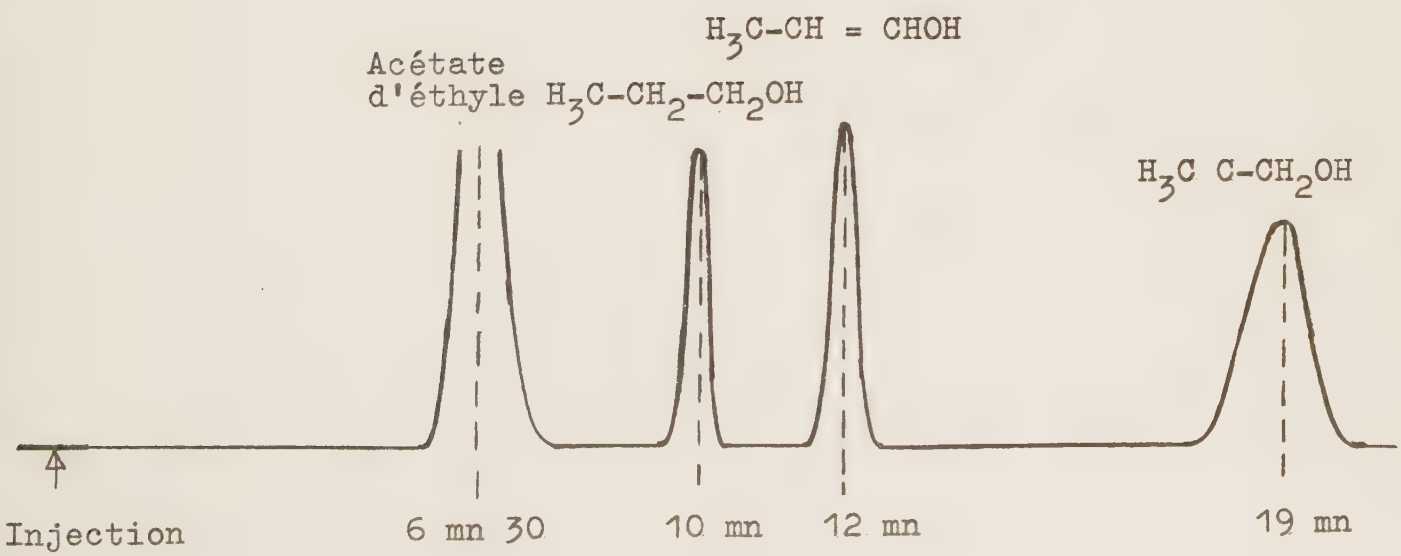


Figure A III - Temps de rétention pour un mélange propynol + propénol + propanol dans l'acétate d'éthyle.

3 - PRECISION DES RESULTATS

Les dosages sont effectués avec une incertitude absolue de 10^{-4} mole par litre (environ 5 mg de produit par litre).

4 - EXTENSION DE LA METHODE AU DOSAGE DU BUTYNE-2,DIOL-1,4, ET DE SES PRODUITS D'HYDROGENATION

Les moins bons rendements d'extraction, ainsi que les températures d'ébullition nettement plus élevées du butyne-2,diol-1,4 et de ses produits d'hydrogénation rendent cette extension difficile. La méthode est néanmoins applicable, avec une précision cinq fois moins grande.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 - E.B. SAUBESTRE - Plating 1958, 5, p. 479-485.

2 - O.P. WATTS - Transactions of the American Chemical Society 1916, 29, p. 125-130.
Metal Industry 1916, 14, p. 205-206.

3 - W.A. WESLEY, J.W. GAREY - Transactions of the Electrochemical Society 1939, 75, p. 209.

4 - L. CAMBI, R. PIONTELLI - Rend. Inst. Lombardo Sci. 1938-39, 72, p. 132-138.

5 - E.F. KERN - Transactions of the American Electrochemical Society 1909, 15, p. 464.

6 - R. BRUGGER - Nickel Plating (R. Draper Ltd. Teddington 1970) (une traduction française de cet ouvrage vient de paraître).

7 - E.B. SAUBESTRE - Plating - Sept. 1958, p. 927.

8 - J. MATULIS, R. SLIZYS
Electrochimica Acta 1964, 9, p. 1177-1188.

9 - B.E. CONWAY, J. O'M BOCKRIS - ibid. 1961, 3, p. 340-366.

10 - R.C.V. PIATTI, A.J. ARVIA, J.J. PODESTA
ibid. 1969, 14, p. 551-560.

11 - S. RASHKOV, D. DOBREV, D. POPOV - Comptes Rendus de l'Académie Bulgare des Sciences 1970, 23, 3, p. 303-306.

12 - A.I. ZHURIN, M.G. SHOIKHET - Journal of Applied Chemistry of the U.S.S.R. (Traduction de : Zhurnal Prikladnoĭ Khimii) 1956, 29, 1, p. 641-646.

13 - H. BROWN - Transactions of the Institute of Metal Finishing 1969, 47, p. 63.

14 - K.E. HEUSLER, L. GAISER
Electrochimica Acta 1968, 13, p. 59-70.

15 - R.K. DORSCH - Electroanalytical Chemistry and interfacial electrochemistry 1969, 21, p. 495-508.

16 - B. LE GORREC, J. GUITTON - Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, série C 1971, 272, p. 1784.

17 - ibid. p. 2031-2034.

18 - H. BROWN - Plating 1968, oct., p. 1047.

19 - G.T. ROGERS, K.J. TAYLOR - Transactions of the Institute of Metal Finishing 1965, 43, p. 75-83.

20 - G.T. ROGERS, K.J. TAYLOR
Electrochimica Acta 1966, 11, p. 1685-1696.

21 - J. EDWARDS, M.J. LEVETT - Transactions of the Institute of Metal Finishing 1964, 41, p. 157-168.

22 - P.A. BROOK, J.A. CROSSLEY
Electrochimica Acta 1966, 11, 9, p. 1189.

23 - S.B. ALAUNE, A.J. LAZAUSKENE - Galvanotechnik 1970, 61, 8, p. 656.

24 - K. BALAKRISHNAN, H. FISHER - Transactions of the Institute of Metal Finishing 1965, 43, p. 192-198.

25 - J. MATULIS, A. BODNEVAS, M. VAINILAVICIENE
Plating 1969, oct., p. 1147.

26 - E.B. SAUBESTRE - Plating 1958, déc., p. 1219.

27 - Yu.K. VYAGIS, A.I. BODNEVAS, Yu. Yu. MATULIS
Zashchita Metallov 1965, 1, 4, p. 359-366.

28 - S.M. KOCHERGIN, L.L KHONINA
Zhurnal Prikladnoï Khimii 1963, 36, 3, p. 673-676.

29 - Yu.K. VYAGIS, A.I. BODNEVAS, Yu. Yu. MATULIS
Zashchita Metallov 1966, 2, 2, p. 201-205.

30 - J. ELZE, R. NEIDER - Metall 1964, 5, p. 462-466.

31 - Ph. JAVET, N. IBL, H.E. HINTERMANN
Galvanotechnik und Oberflächenschutz 1967, 11, p. 231.

32 - Ph. JAVET, N. IBL, H.E. HINTERMANN
Electrochimica Acta 1967, 12, p. 781-794.

33 - O. KARDOS
Galvanotechnik und Oberflächenschutz 1967, 8, p. 161.

34 - ibid. 9, p. 185.

35 - J. EDWARDS - Transactions of the Institute of Metal Finishing 1964, 41, p. 140.

36 - J. EDWARDS, M.J. LEVETT - ibid. p. 147.

37 - ibid. 1966, 44, p. 27-40.

38 - W.R. DOTY, B.J. RILEY - Journal of the Electrochemical Society 1967, 114, 1, p. 50-55.

39 - R. SCHNEIDER, L. ALBERT, H. FISCHER
Metalloberfläche 1967, 21, 3, p. 65-67.

40 - S.A. WATSON - Transactions of the Institute of Metal Finishing 1960, 37, p. 144-155.

41 - E. RAUB, K. MULLER
Metalloberfläche 1963, 4, p. 97-103.

42 - G.T. ROGERS, K.J. TAYLOR
Electrochimica Acta 1963, 8, p. 887-904.

43 - I. EPELBOIN, M. FROMENT, R. WIART - Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série C 1962, 4, p. 4021-4023.

44 - V.I. LAINER, S.S. KRUGLIKOV, M.A. BELENKII, E.F. SEMINA
Zashchita Metallov 1967, 3, 5, p. 633-635.

45 - A.A. VORONKO
Zhurnal Prikladnoï Khimii 1962, 35, 12, p. 2802-2805.

46 - A.A. VORONKO, V.A. KAIKARIS
ibid. 1961, 34, 11, p. 2582-2585.

47 - M. FROMENT, C. GEORGOULIS, R. WIART - Bulletin de la Société Française des Electriciens 1963, 48, IV, p. 713-724.

48 - S.S. KRUGLIKOV, E.V. SEMINA, N.T. KUDRYAVTSEV
Zashchita Metallov 1967, 3, 1, p. 92-95.

49 - S.S. KRUGLIKOV, N.T. KUDRYAVTSEV, G.F. VOROBEVA
ibid. 1965, 1, 4, p. 439-441.

50 - K. VEZELY, M. PRAZAK
Metalloberfläche 1967, 21, 2, p. 49.

51 - C. CAULLET - Bulletin de la Société Chimique de France 1969, 11, p. 4194-4196.

52 - S.A. WATSON, J. EDWARDS - Transactions of the Institute of Metal Finishing 1957, 34, p. 167-198.

53 - S.I. KRICHMAR - Doklady Akademii Nauk S S S R, 1963, 153, 5, p. 1111-1114.

54 - ibid. 1962, 144, p. 883.

55 - E. RAUB, K. MULLER - Metalloberfläche 1964, 6, p. 161-163.

56 - S.S. KRUGLIKOV, V.A. VOLKOV Elektrokhimiya 1970, 6, 7, p. 1033-1036.

57 - M.Ya POPEREKA, V.I. AVRAMENKO Zashchita Metallov 1966, 2, 12, p. 206-212.

58 - E. RAUB, N. BABA, A. KNODLER et M. STALZER Transactions of the Institute of Metal Finishing 1964, 42, p. 108.

59 - H.J. READ, R. WEIL - Plating 1950, Déc. p. 1257-1261.

60 - H. SCHLOTTERER, Metalloberfläche 1964, 18, 2, p. 33.

61 - J.K. DENNIS, J.J. FUGGLE - Electroplating and Metal Finishing 1968, janvier, p. 16-21, 26.

62 - R. WIART - Thèse. N° C.N.R.S. : A O 2605

63 - S.S. KRUGLIKOV, N.T. KUDRYAVTSEV, R.P. SOBOLEV Electrochimica Acta 1967, 12, p. 1263-1271.

64 - L. ORGOVANY - Metalloberfläche 1968, 22, 1, p. 8.

65 - G.J. JANZ, F.J. KELLY - The Encyclopedia of Electrochemistry Reinhold pub. Corp. New-York, p. 1014.

66 - R.S. NICHOLSON, I. SHAIN
Analytical Chemistry 1964, 36, 4, p. 706-723.

67 - P. DELAHAY - Journal of the American
Chemical Society 1953, 75, p. 1190-1196.

68 - A. Ya GOKHSTEIN, Ya. P. GOKHSTEIN - Doklady Akademii
Nauk S S S R 1960, 131, 3, p. 601-604.

69 - N. WHITE, F. LAWSON - Journal of Electroanalytical and
Interfacial Electrochemistry 1970, 25, 3, p. 409.

70 - ibid. 26, 1, p. 113.

71 - Z. ALAUNE, A. LAZAUSKIENE, Z. TALAIKYTE - Lietuvos
T. S. R. Mosklu Akademijos Darbai, ser. B 1971, 2, p. 35-41.

72 - A.V. PAMFILOV, O.M. DOLGAYA, L.P. OSTAPOVA
Elektrokhim. Protsessy Uchastiem. Org. Veshchestv
1970, p. 142-7.

73 - Z. TALAIKYTE, Z. ALAUNE - Lietuvos T. S. R. Mosklu
Akademijos Darbai, ser. B 1970, 1, p. 51-58.

74 - Z. ALAUNE, A. LAZAUSKIENE
ibid. p. 59-65.

75 - R. SLIZYS - Galvanotechnik 1970, 61, 8, p. 653-4.

76 - I. DUBSKY, N. JABLONEK
Metalloberfläche 1970, 24, 3, p. 85-93.

77 - I. DUBSKY, P. KOZAK
ibid. 11, p. 423-430.

78 - S.S. KRUGLIKOV, Y.I. SINYAKOV, N.T. KUDRYAVTSEV
Elektrokhimiya 1966, 2, 1, p. 100-103.

79 - V.N. GOLUBEV, N. Ya. KOVARSKII
ibid. 1969, 5, 5, p. 584-587.

80 - A.V. PAMFILOV, O.M. DOLGAYA
ibid. 11, p. 1300-1303.

81 - S.S. KRUGLIKOV, V.A. VOLKOV
ibid. 1970, 6, 11, p. 1765-1769.

82 - A. PIANELLI
Galvano 1970, 403, p. 647-650.

83 - J. ELZE - Metall 1955, 9, 3-4, p. 104-109.

84 - S.S. KRUGLIKOV, V.F. VOROBEVA, N.T. KUDRYAVTSEV,
M.M. YARLIKOV, A.Ya ANTONOV
Dokladi Akademii Nauk S S S R 1963, 149, 4, p. 911-914.

85 - L.I. ANTROPOV, S. Ya POPOV
The Journal of Applied Chemistry of the U.S.S.R
1954, 27, 1, p. 191-193.

86 - R. JUSTH
Galvanotechnik 1968, 59, 2, p. 128-132.

87 - A.I. BODNEVAS, A.W. PETRAUSKAŠ, Yu. K. WYAGIS, Yu. Yu. MATULIS
ibid. 1969, 60, 9, p. 703-705.

88 - M.P. VAINILAVICIENE, A.I. BODNEVAS, Yu. Yu. MATULIS
ibid. p. 705-706.

89 - M. MELLER, S. HOTJANOWITCH
ibid. 1970, 61, 8, p. 654-656.

90 - Yu. K. VYAGIS, A.I. BODNEVAS, Yu. Yu. MATULIS
Zashchita Metallov 1965, 1, 5, p. 525-529.

91 - S.S. KRUGLIKOV, L.M. ANTIPOVA
ibid. 1970, 6, 1, p. 81-84.

92 - O. ZEIMYTE, A.I. BODNEVAS, Yu. Yu. MATULIS
Lietuvos T.S.R. Mosklu Akademijos Darbai, ser. B
1969, 3, p. 63-72.

93 - O. GALDIKIENE, E. MARTINKUTE, Yu. Yu. MATULIS
ibid. p. 73-79.

94 - V. UKELIENE, O. GALDIKIENE, Yu. Yu. MATULIS
ibid. p. 89-94.

95 - Yu. Yu. MATULIS, O. GALDIKIENE, V. UKELIENE
ibid. p. 95-104.

96 - V. BUCKAVEKAS, Yu. Yu. MATULIS
ibid. 1969, 4, p. 29-39.

97 - O. GALDIKIENE, V. DAGYTE-UKELIENE, Yu. Yu. MATULIS
ibid. p. 65-73.

98 - D. MOCKUTE, R. VILKAITE
ibid. 1970, 1, p. 159-162.

99 - V. BUCKAVEKAS, Yu. Yu. MATULIS
ibid. 1970, 2, p. 19-27.

100 - Z. ALAUNE, A. LAZAUSKIENE
ibid. 1970, 3, p. 61-70.

101 - O. GALDIKIENE, V. DAGYTE-UKELIENE, Yu. Yu. MATULIS
ibid. 1970, 4, p. 119-128.

102 - O. GALDIKIENE, A. KARGAUDIENE, Yu. Yu. MATULIS
ibid. 1971, 1, p. 47-56.

103 - R. VILKAITE, D. MOCKUTE
ibid. 1971, 1, p. 63-67.

104 - S.S. KRUGLIKOV, N.T. KUDRYAVTSEV, G.F. VOROBEVA,
A.Ya. ANTONOV
Electrochimica Acta 1965, 10, p. 253-261.

105 - G.T. ROGERS, K.J. TAYLOR
ibid. 1968, 13, p. 109-117.

106 - ibid. p. 2189-2192.

107 - R.B. FISCHER, C.E. RING
Plating 1956, nov. p. 1338-1341.

108 - M.H. JONES, M.G. KENEZ
Plating 1969, mai, p. 537-542.

109 - I. EPELBOIN, M. FROMENT, G. MAURIN
Plating 1969, déc. p. 1356-62.

110 - O. KARDOS
Galvanotechnik und Oberflächenschutz 1967, 8, 9, p. 185-193.

111 - Ph. JAVET, H.E. HINTERMANN
ibid. 11, p. 231-237.

112 - I. EPELBOIN, M. FROMENT, R. WIART
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences -
sér. C 1965, 260, p. 3379-82.

113 - M. FROMENT, R. THANGAPPAN-NADAR
Métaux 1969, 529, p. 78-82.

114 - L. SEROTA
Metal Finishing 1962, mars, p. 66-71.

115 - L.L. LINICK
ibid. 1941, 39, p. 611-614.

116 - M. POURBAIX
Atlas d'Equilibres Electrochimiques - Gauthier-Villars
Paris, p. 160.